

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie civil

EFFET D'UN REVÊTEMENT DE DIOXYDE DE ZIRCONIUM SUR LA DURABILITÉ DES FIBRES DE LIN EN MILIEU CIMENTAIRE

Thèse de doctorat

Lina BOULOS

Jury : Mathieu Robert (Directeur)
Arezki TAGNIT-HAMOU (Co-directeur)
Saïd ELKOUN (Examineur interne)
Leandro SANCHEZ (Examineur externe)
Ammar YAHIA (Rapporteur)

À mon père.

RÉSUMÉ

Le but de ce projet de recherche est de promouvoir la construction éco-durable en remplaçant les fibres normalement utilisées dans le béton (métallique, synthétique, verre etc.) par des fibres naturelles issues de la production régionale. Le caractère innovant de ce projet se situe ainsi aux niveaux environnemental et économique puisqu'il permettra non seulement de réduire significativement l'impact sur l'environnement, mais aussi de valoriser les ressources naturelles locales et d'optimiser l'économie de la région.

Au Canada, les fibres de lin, considérées résidus de la production de la graine de lin, ne sont actuellement pas exploitées. Cependant, à l'échelle mondiale, un grand nombre de travaux ont été réalisés sur l'utilisation de ces fibres pour le renforcement des matrices cimentaires. Ces travaux publiés se concentrent majoritairement sur l'étude des propriétés mécaniques de ces nouveaux composites biosourcés ainsi que sur leur perte en performance au cours du temps. En effet, malgré leurs nombreux avantages, les fibres naturelles cellulosiques sont sensibles au milieu humide et alcalin que constituent les matrices cimentaires, ce qui limite leur durabilité et la performance de leurs composites dans le temps.

Différents traitements de fibres ont été proposés afin d'améliorer la durabilité des fibres naturelles dans une matrice cimentaire. Ces différents traitements consistent à diminuer la nature hydrophile des fibres cellulosiques afin de réduire le risque de dégradation en milieu cimentaire. Cependant, cela ne suffit pas car ces traitements de surface sont instables vis-à-vis de l'hydrolyse alcaline et n'offrent pas une bonne performance à long terme. Il existe donc un besoin de développer une nouvelle méthode de traitement des fibres cellulosiques permettant de limiter l'absorption d'eau tout en protégeant les fibres de toute dégradation pouvant avoir lieu en milieu cimentaire. Par conséquent, la surface des fibres de même que le lumen doivent être revêtue/imprégné d'un matériau dense et résistant en milieu alcalin.

D'où tout l'intérêt de ce projet de recherche portant sur l'amélioration de la durabilité des fibres de lin par l'utilisation d'un procédé sol-gel permettant de recouvrir ces dernières d'un film mince de dioxyde de zirconium (ZrO_2) et d'imprégner leur lumen de nanoparticules de ZrO_2 . En effet, un revêtement au ZrO_2 possède les propriétés requises permettant de protéger efficacement les fibres cellulosiques en milieu cimentaire.

Les résultats ont montré une diminution du caractère hydrophile des fibres de lin traitées au ZrO_2 et une amélioration significative de leur durabilité en milieu cimentaire. De plus, ce revêtement constitué de nanoparticules a permis d'optimiser l'interface fibre-matrice cimentaire en favorisant l'hydratation du ciment à la surface des fibres. Ainsi, les résultats de ce projet permettent la fabrication de composites cimentaires renforcés de fibres de lin à durabilité améliorée.

Mots clés : Dioxyde de zirconium, fibre de lin, composite cimentaire, durabilité.

REMERCIEMENTS

Je souhaite sincèrement remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail d'une manière ou d'une autre et particulièrement :

Mon directeur de thèse, le professeur Mathieu Robert, pour m'avoir fait confiance dès le premier jour et pour ses encouragements tout au long de cette thèse jusqu'à l'accomplissement de ce travail. J'en suis très reconnaissante.

Mon codirecteur de thèse, le professeur Arezki Tagnit-Hamou, pour ses précieux conseils.

Les membres du jury, les professeurs Leandro Sanchez, Ammar Yahia, et Saïd Elkoun, pour avoir accepté d'évaluer ma thèse de doctorat et pour leurs précieux commentaires.

Le personnel du CTMP, Mme Sonia Blais, M. Charles Bertrand, M. Carl Saint-Louis et M. Stéphane Gutierrez pour leur aide précieuse dans la caractérisation des matériaux et leur patience.

Patrice Cousin et mes collègues Florent Gauvin, Mohammadjavad Harirforoush, Babak Fathi, Clément Richard, Jérémy Astruc, Farnaz Sharafi, Marie Bayart, Pierre Ovlaque et Amélie Arnoult pour leur présence, leur gentillesse, leur aide et leur soutien.

Ma mère et mes frères pour leur soutien sans fin.

Enfin, un grand merci à mon collègue, mon conjoint, mon mentor. Reza, merci de m'avoir supportée, aidée et encouragée tout au long de cette aventure. Une aventure que j'ai débutée en solo mais qui se termine à deux. Tu as su repousser mes limites. Sans toi cela n'aurait jamais été possible. خیلی ممنون.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1	Introduction	1
1.1	Le contexte	1
1.2	La problématique	2
1.3	Définition du projet et objectifs	5
1.3.1	Objectif 1 : Traiter les fibres au ZrO_2 et évaluer l'effet de ce traitement sur la nature hydrophile des fibres.	6
1.3.2	Objectif 2 : Évaluer l'effet de ce traitement sur la durabilité des fibres de lin en milieu cimentaire	7
1.3.3	Objectif 3 : Évaluer l'évolution de la zone de transition interfaciale et le mécanisme de dégradation ayant lieu dans des composites cimentaires renforcés de tissus de lin revêtus de ZrO_2	8
1.4	Originalité	9
1.5	Organisation de la thèse	11
CHAPITRE 2	ÉTAT DE L'ART	12
2.1	Les fibres naturelles	12
2.1.1	Structure et composition chimique des fibres naturelles	12
2.1.2	Propriétés et caractéristiques d'une fibre naturelle cellulosique	20
2.2	Les composites cimentaires renforcés de fibres naturelles	23
2.2.1	Avantages de l'utilisation des fibres naturelles	23
2.2.2	Inconvénients de l'utilisation des fibres naturelles	26
2.3	Solutions existantes	30
2.3.1	Modification de la matrice cimentaire	31
2.3.2	Traitements des fibres naturelles	31
2.4	Le revêtement des fibres naturelles au dioxyde de zirconium	34
2.4.1	Méthode de préparation : méthode Sol-Gel	34
2.4.2	Méthode de revêtement : le trempage-retrait	36
2.4.3	Exemples de revêtement de fibres naturelles aux oxydes de métaux	37
2.4.4	Les propriétés du dioxyde de zirconium	37
CHAPITRE 3	EFFET D'UN REVÊTEMENT DE DIOXYDE DE ZIRCONIUM SUR LA MOUILLABILITÉ DES FIBRES DE LIN ET CARACTÉRISATION DE LEUR SURFACE	
	39	
3.1	Résumé	40
3.2	Abstract	40
3.3	Introduction	41

3.4	Experimental.....	44
3.4.1	Materials.....	44
3.4.2	Pre-treatment of flax fibers.....	44
3.4.3	Treatment of flax fibers with ZrO_2	45
3.4.4	Surface characterization	45
3.4.5	Wetting analysis of flax fibers.....	47
3.5	Results and discussion	49
3.5.1	Surface characterization of flax fibers.....	49
3.5.2	Wetting analysis of flax fibers.....	56
3.6	Conclusions.....	60
CHAPITRE 4 EFFET D'UN REVÊTEMENT DE DIOXYDE DE ZIRCONIUM SUR LA DURABILITÉ DES FIBRES DE LIN EN MILIEU CIMENTAIRE		62
4.1	Résumé.....	63
4.2	Abstract.....	63
4.3	Introduction.....	63
4.4	Experimental.....	67
4.4.1	Materials.....	67
4.4.2	Flax yarns treatments.....	67
4.4.3	Flax yarns embedment in cement paste.....	68
4.4.4	Durability assessment.....	68
4.5	Results and discussion	70
4.5.1	Evolution of the thermal stability.....	70
4.5.2	Evolution of the crystallinity	73
4.5.3	Evolution of the mechanical properties.....	77
4.5.4	Morphological characteristics	83
4.6	Conclusions.....	85
CHAPITRE 5 ÉVOLUTION DE LA ZONE DE TRANSITION INTERFACIALE ET DU MÉCANISME DE DÉGRADATION DE COMPOSITES CIMENTAIRES RENFORCÉS DE TISSUS DE LIN REVÊTUS DE DIOXYDE DE ZIRCONIUM		87
5.1	Résumé.....	88
5.2	Abstract.....	88
5.3	Introduction.....	88
5.4	Experimental.....	91
5.4.1	Materials.....	91
5.4.2	Flax fabrics treatment.....	92

5.4.3	Composites preparation	92
5.4.4	Composites testing.....	92
5.4.5	Durability assessment of the flax fabrics.....	94
5.5	Results and discussion	94
5.5.1	Evolution of the thermal stability	94
5.5.2	Evolution of the load-elongation response upon aging	98
5.5.3	Qualitative study of the fabric-matrix interface – SEM and EDS analyses	106
5.6	Conclusions.....	112
CHAPITRE 6	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	114
6.1	Conclusion générale.....	114
6.2	Perspectives	118
6.2.1	Améliorer l'interface entre la surface de la fibre de lin et le revêtement de dioxyde de zirconium	118
6.2.2	Réaliser une étude plus prolongée de la durabilité des composites cimentaires renforcés de fibres de lin revêtues de dioxyde de zirconium	118
6.2.3	Réaliser une superposition de revêtements de natures différentes	119
RÉFÉRENCES	120	

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Les fibres naturelles classées par origine (adapté de [54])	12
Figure 2-2 Schéma de la structure d'une fibrille cellulosique (modifié à partir de [55], [56])	13
Figure 2-3 Illustration de la molécule de cellulose [57]	14
Figure 2-4 Schéma illustrant les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires [58].	14
Figure 2-5 Illustration de la cellulose I formée de feuillets liés ensemble par des liaisons hydrogène et des forces Van der Waals [58].	15
Figure 2-6 Représentation schématique d'une section de microfibrille de cellulose montrant les régions cristallines, semi-cristallines et amorphes [56].	16
Figure 2-7 Exemple de structure de l'hémicellulose [59]	16
Figure 2-8 Quelques monosaccharides entrant dans la composition de l'hémicellulose [56]... ..	17
Figure 2-9 Modèle moléculaire de la conformation du xyloglucane linéaire associé à une microfibrille de cellulose par des liaisons hydrogène (modifié à partir de [60]).	18
Figure 2-10 Dissolution de la lignine et de l'hémicellulose dans la solution interstitielle de la matrice cimentaire, suivie de l'hydrolyse alcaline de la cellulose [53].	28
Figure 2-11 Images montrant l'impact de la minéralisation des fibres de sisal [85]	29
Figure 2-12 Formation d'une couche protectrice autour du grain de ciment empêchant la poursuite de la réaction d'hydratation du ciment [86].	29
Figure 2-13 Schéma montrant la formation d'un complexe chélate entre les ions calcium et les molécules de pectine selon un modèle dit <i>egg-box</i> [88].	30
Figure 2-14 Exemple d'un mécanisme de silanisation des fibres cellulosiques par un aminosilane [99].	33
Figure 2-15 Description schématique du processus de polymérisation sol-gel [105].	36
Figure 3-1 Flax fiber bundles supplied by Biolin Research Saskatoon, Canada.	44
Figure 3-2 Schematic diagram of the DCA measurement setup (a), zoomed view of a fiber partially immersed in distilled water (b).	47
Figure 3-3 XPS spectra of C1s peaks (experimental points together with the fitted lines) measured on untreated (a) and pre-treated (b) flax fibers. XPS spectrum of Zr 3d peaks measured on ZrO ₂ -treated flax fibers (c).	51
Figure 3-4 2D-SAXS patterns from a pre-treated flax fiber (a) and a ZrO ₂ -treated flax fiber (b) with the x-ray beam directed perpendicular to the fiber axis.	52
Figure 3-5 Small angle x-ray scattering profiles of pre-treated and ZrO ₂ -treated flax fibers as well as the subtracted curve which corresponds to the ZrO ₂ -treatment applied on pre-treated flax fibers.	53
Figure 3-6 Scanning electron micrographs of an untreated flax fiber (a), a pre-treated flax fiber (b), a ZrO ₂ -treated flax fiber (c), and a higher magnification of a ZrO ₂ -treated flax fiber where a presence of a dense coating is observed (d).	54
Figure 3-7 Transmission electron micrograph of a longitudinal section of a ZrO ₂ -treated flax fiber where an impregnation of the lumen is visible.	55
Figure 3-8 3D AFM images (1µm x 1µm) of a pre-treated flax fiber (a) and a ZrO ₂ -treated flax fiber (b).	56
Figure 3-9 Water capillary rise of untreated, pre-treated and ZrO ₂ -treated flax fibers given as a percentage of weight of absorbed water vs square root of time.	59

Figure 4-1 Section of a block of cement paste with flax yarns previously wrapped in a polyester mesh.	68
Figure 4-2 DTG curves of untreated (a), pre-treated (b), and ZrO ₂ -treated flax yarns (c) before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1 day, 28, 60, and 90 days).	72
Figure 4-3 XRD patterns of untreated (a), pre-treated (b), and ZrO ₂ -treated flax yarns (c), before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1 day, 28, 60, and 90 days).	75
Figure 4-4 Typical curves of the stress-strain behavior of the untreated, pre-treated and ZrO ₂ -treated flax yarns before being subjected to aging in cement paste (Ref).	78
Figure 4-5 Comparison of typical stress-strain curves of untreated (a), pre-treated (b) and ZrO ₂ -treated flax yarns (c), before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1 day, 28, 60, and 90 days).	81
Figure 4-6 Histograms showing the ultimate tensile strength of the different conditions of flax yarns before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1, 28, 60, and 90 days).	82
Figure 4-7 Scanning electron micrographs and EDS analyses of an untreated (a), pre-treated (b), and ZrO ₂ -treated flax yarn (c) after being subjected to 90 days aging in cement paste.	84
Figure 5-1 DTG curves of the untreated (a), pre-treated (b), and ZrO ₂ -treated (c) flax fabrics before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1 day, 3, 7, 14, 21, 28, 60, and 90 days).	97
Figure 5-2 Comparison of typical load-elongation curves of untreated, pre-treated and ZrO ₂ -treated flax fabrics subjected to tensile loading.	99
Figure 5-3 Typical load-elongation curves showing the tensile behavior on the 28 th day of curing of (a) untreated, (b) pre-treated, and (c) ZrO ₂ -treated specimens. (* shows cracks formation)	100
Figure 5-4 Pictures of the composites on the 28 th day of curing after being subjected to tensile testing.	101
Figure 5-5 Maximum tensile strength (a) and interfacial strength (b) versus number of curing days for untreated, pre-treated, and ZrO ₂ -treated fabric reinforced cementitious composites.	106
Figure 5-6 SEM micrographs (x4.5k) of the longitudinal sections of the untreated (a), pre-treated (b), and ZrO ₂ -treated (c) fabric reinforced cementitious composites showing the cement matrix which was in contact with the fabric on the 21 st day of curing.	107
Figure 5-7 SEM micrograph and EDS analysis of the ITZ of a ZrO ₂ -treated specimen.	107
Figure 5-8 SEM micrograph and EDS analysis of a ZrO ₂ -treated fiber-cement matrix interface showing the detachment of a ZrO ₂ coating which adhered to the cementitious matrix on the 28 th day of curing.	108
Figure 5-9 SEM micrograph of a bundle of ZrO ₂ -treated fibers in a cementitious matrix after 90 days of curing.	109
Figure 5-10 SEM micrograph of a polished cross-section of two flax yarns embedded in a cementitious matrix. The black squares indicate the fibers that were investigated.	109
Figure 5-11 SEM micrographs and EDS mappings in the secondary electron mode of the polished cross-section of (a) untreated, (b) pre-treated, and (c) ZrO ₂ -treated specimens after 1 and 90 days of curing (magnification x500).	111

LISTE DES TABLES

Table 2-1 Composition chimique de différentes fibres naturelles [63-65].....	20
Table 2-2 Exemples d'études réalisées sur l'incorporation de fibres naturelles dans une matrice cimentaire	24
Table 3-1 Relative atomic percentages of oxygen and carbon, O/C ratio, and decomposition of C1s peaks obtained by XPS on untreated and pre-treated flax fibers	50
Table 3-2 Average values (n=5) of the surface roughness of the different conditions of flax fibers (untreated, pre-treated and ZrO ₂ -treated). The standard deviations (SD) and the coefficients of variation (CV) are also calculated.	55
Table 3-3 Average values (n=10) of the contact angle of the different conditions of flax fibers (untreated, pre-treated and ZrO ₂ -treated). Standard deviations (SD), coefficients of variation (CV) are calculated and a statistical study is also performed.	57
Table 3-4 Water capillary rise data for untreated, pre-treated and ZrO ₂ -treated flax fibers	58
Table 4-1 Chemical and mineralogical compositions of the general use (GU) type cement provided by Colacem Canada.....	67
Table 4-2 DTG peaks temperature of cellulose for the different conditions of flax fibers.	73
Table 4-3 Crystallinity of the different conditions of flax fibers at different aging stages of the cement paste.	75
Table 5-1 DTG peaks temperature of cellulose for the different conditions of fabrics throughout 90 days of age in cement paste.....	95

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Le contexte

Le béton est le produit manufacturé le plus largement utilisé. Par conséquent, l'industrie du béton a un impact important sur l'environnement et ses émissions élevées de dioxyde de carbone représentent 5% des émissions mondiales de gaz d'origine humaine [1].

Le béton est utilisé pour sa haute résistance à la compression. Cependant, en raison de sa faible résistance à la traction et de sa faible déformation en post-fissuration, des renforcements sont nécessaires pour surmonter cet inconvénient.

L'utilisation des fibres comme renfort dans les matrices cimentaires permet d'améliorer les performances mécaniques du matériau. En effet, le rôle des fibres est de combler la matrice où des fissures apparaissent et de transférer les charges afin d'augmenter la ténacité en post-fissuration du matériau [2]. Par conséquent, les composites cimentaires renforcés de fibres présentent une meilleure résistance à la fissuration, à la flexion, à la ténacité et à la ductilité que les matériaux cimentaires non renforcés. De telles propriétés mécaniques sont intéressantes pour les applications du bâtiment et de la construction.

Les renforts couramment utilisés sont des barres renforcées en acier ainsi que des fibres de verre et de PVA. Ces matériaux proviennent de ressources non renouvelables et leur production est coûteuse et très énergivore. Le remplacement de ces renforts conventionnels par des matériaux plus durables est une bonne approche afin d'atténuer l'impact environnemental de l'industrie de la construction. En effet, Pacheco-Torgal et al. soulignent que l'utilisation de matières résiduelles permet de réduire de 30% la consommation de matières premières et conduit à une industrie de la construction plus durable [3].

Le Canada est le plus gros producteur de graines de lin au monde [4]. Cependant, ce lin n'étant cultivé uniquement que pour ses graines, 1,5 millions de tonnes de résidus de tiges sont incinérées annuellement malgré leur potentiel de produits à valeur ajoutée. En effet, les fibres de lin, obtenues à partir des tiges, constituent une excellente alternative aux fibres de verre puisqu'elles présentent des propriétés mécaniques similaires tout en ayant un coût de

production moindre : la transformation des tiges de lin en fibres consomme en moyenne 60% moins d'énergie que celle nécessaire à la production de fibres de verre [5].

De plus, la valorisation de ces fibres serait une grande opportunité pour le Canada de renforcer son économie en offrant de nouvelles possibilités aux agriculteurs et en créant des emplois dans les industries de la transformation des tiges et de la fabrication d'éco-matériaux. Parallèlement, ces matériaux écologiques sont également bénéfiques à l'environnement puisque leur fabrication a un impact environnemental et énergétique moindre. Ainsi, le recyclage des tiges de lin intègre une réelle stratégie de développement durable en permettant à la fois de valoriser les cultures canadiennes et d'aider les entreprises et les particuliers à réduire leur empreinte écologique tout en réglant la question de l'élimination des déchets.

1.2 La problématique

Les principaux avantages des fibres naturelles résident dans leur caractère renouvelable, leur disponibilité, leur coût raisonnable et leur impact moindre sur l'environnement [6, 7]. Par conséquent, l'utilisation de composites cimentaires renforcés de fibres naturelles ouvre la voie à une construction plus durable. De plus, l'utilisation de fibres naturelles cellulosiques présente d'autres avantages tels que la fabrication de composites plus légers présentant une isolation thermique et acoustique améliorée [8].

En dépit des avantages mentionnés ci-dessus, de nombreux défis se posent concernant l'utilisation de fibres cellulosiques dans des applications cimentaires. En effet, les fibres cellulosiques souffrent de nombreux inconvénients tels qu'une mauvaise dispersion dans les matrices cimentaires [9-12], une faible interface fibre-matrice [8], et le fait que leur présence affecte le temps de prise de la matrice cimentaire [9-12]. Cependant, l'utilisation de fibres naturelles dans des matériaux cimentaires est surtout limitée par leur faible durabilité dans de tels milieux agressifs.

La dégradation des fibres et de ses composites est causée par les phénomènes suivants:

- La nature hydrophile et le caractère hygroscopique des fibres naturelles mènent à la décohé sion de l'interface fibre-matrice cimentaire. En effet, des variations d'humidité

environnant engendrent un phénomène de retrait/gonflement pouvant aboutir à la détérioration de l'interface fibre-matrice cimentaire [13, 14].

- Leur faible résistance dans les milieux alcalins conduit à l'hydrolyse de leurs composants, principalement leurs composants amorphes tels que l'hémicellulose, la lignine et la cellulose non cristalline, ce qui conduit à la dégradation de la fibre et de ses propriétés mécaniques [15].
- Leur forte porosité, leur structure creuse due à la présence d'un lumen, ainsi que leur forte capacité à absorber l'eau sont responsables de leur minéralisation (c.à.d. la formation de produits d'hydratation du ciment à l'intérieur de la fibre, généralement de la portlandite). La précipitation des produits hydratés du ciment dans les membranes des fibres engendre une perte de leurs propriétés mécaniques et de leur flexibilité.

Différentes solutions ont été proposées afin d'améliorer la résistance à la dégradation des fibres naturelles dans une matrice cimentaire. Ces solutions suivent deux stratégies différentes. La première stratégie consiste à modifier la composition de la matrice cimentaire de manière à en réduire l'alcalinité et la porosité [16-19]. La seconde stratégie implique une modification chimique ou physique de la fibre cellulosique afin d'augmenter sa durabilité dans un milieu cimentaire [20-22]. Ce projet s'est concentré sur cette seconde stratégie, c.à.d. le traitement des fibres.

Différentes approches ont été étudiées pour modifier le caractère hydrophile des fibres cellulosiques telles que les traitements de surface à l'aide d'agents hydrofuges (traitements aux silanes [23], acétylation [24, 25], huile [26], cire [27], etc.) et les traitements physico-chimiques (traitements corona, plasma et laser, rayons γ et irradiations UV). L'objectif principal de ces traitements est de diminuer la nature hydrophile des fibres cellulosiques afin de réduire le risque de dégradation en milieu cimentaire. Cependant, ces modifications de surface réduisent simplement la vitesse d'absorption d'eau des fibres en produisant une surface hydrophobe, mais elles sont incapables de réduire la capacité d'absorption en eau de la fibre. En effet, une infiltration d'eau à travers le lumen peut encore se produire [28, 29]. De plus, l'utilisation d'agents hydrofuges tels que les silanes n'offre pas une bonne performance à long terme car les liaisons cellulose-O-Si-O- ne sont pas stables vis-à-vis de l'hydrolyse alcaline [30-32].

Par conséquent, il existe un besoin de développer une nouvelle méthode de traitement des fibres cellulosiques pouvant :

- Limiter l'absorption d'eau entraînée par capillarité;
- Se lier chimiquement aux fibres cellulosiques;
- Être chimiquement inerte et résistante aux milieux alcalins afin d'assurer son efficacité à long terme.

Ainsi, la surface des fibres de même que le lumen doivent être revêtus/imprégnés d'un matériau dense et résistant en milieu alcalin.

Les oxydes métalliques sont d'un intérêt particulier pour la modification de surface des fibres naturelles [33]. Ces céramiques sont des matériaux denses, souvent utilisées dans l'industrie textile pour induire de nouvelles propriétés aux fils et tissus telles que les propriétés antibactériennes et autonettoyantes [34-38], la super-hydrophobie [39-41], et la protection contre les rayons UV [42].

Le dioxyde de zirconium, également appelé zircone, est une céramique connue pour ses propriétés chimiques et physiques intéressantes, en particulier sa résistance aux alcalis et ses bonnes propriétés mécaniques (bonne ténacité) [43-47]. La zircone est utilisée dans les fibres de verre comme protection contre les alcalis lors de leur utilisation dans les matrices cimentaires. Ce type particulier de fibre de verre est connu commercialement sous la dénomination « fibres alcali-résistantes (AR) ».

De plus, Nazari et al. [48] ainsi que Li et al. [49] ont démontré que la présence de nanoparticules de ZrO_2 accélère la précipitation de produits hydratés du ciment. Cela est dû à la grande surface spécifique des nanoparticules qui jouent le rôle de sites de nucléation favorisant ainsi l'hydratation du ciment. Il est donc présumé que le revêtement des fibres de lin avec un film mince de nanoparticules de ZrO_2 favorisera l'hydratation du ciment au niveau de la zone de transition interfaciale (ITZ), améliorant ainsi l'adhérence fibre-matrice cimentaire et la performance mécanique des composites.

Par conséquent, le traitement des fibres de lin au dioxyde de zirconium semble être une solution prometteuse dans le but d'améliorer la durabilité des fibres de lin et leur performance en tant que renfort dans des matrices cimentaires.

1.3 Définition du projet et objectifs

L'utilisation des fibres naturelles dans une matrice cimentaire peut être variée. Elles peuvent être utilisées en tant que renfort, mais aussi en tant que « réservoirs d'eau » dans le but de diminuer les phénomènes de retrait (endogène et plastique) de la matrice cimentaire. Cette étude se concentre uniquement sur les fibres naturelles utilisées en tant que renfort dans les matrices cimentaires. La finalité de ce projet est donc de rendre ces fibres cellulosiques plus résistantes en milieu cimentaire et d'améliorer l'interface fibre-matrice cimentaire. En effet, la dégradation des fibres naturelles en milieu cimentaire causée par l'alcalinité du milieu (hydrolyse alcaline) et la minéralisation ainsi que la faible interface fibre-matrice cimentaire est une préoccupation majeure dans le développement de composites cimentaires durables. Trois points sont donc visés: (1) l'atténuation du caractère hydrophile des fibres cellulosiques, (2) leur protection contre toute hydrolyse alcaline, et (3) l'amélioration de l'interface fibre-matrice cimentaire.

Comme susmentionné, un revêtement au ZrO_2 possède les propriétés requises permettant de protéger efficacement les fibres cellulosiques en milieu cimentaire. De plus, ce revêtement constitué de nanoparticules est présumé pouvoir améliorer l'interface fibre-matrice cimentaire en favorisant l'hydratation du ciment à la surface des fibres.

Par conséquent, les objectifs de cette étude étaient les suivants :

- Objectif 1 : Traiter les fibres au ZrO_2 et évaluer l'effet de ce traitement sur la nature hydrophile des fibres.
- Objectif 2 : Évaluer l'effet de ce traitement sur la durabilité des fibres de lin en milieu cimentaire.
- Objectif 3 : Évaluer l'évolution de la zone de transition interfaciale et le mécanisme de dégradation ayant lieu dans des composites cimentaires renforcés de tissus de lin revêtus de ZrO_2 .

1.3.1 Objectif 1 : Traiter les fibres au ZrO_2 et évaluer l'effet de ce traitement sur la nature hydrophile des fibres.

Prétraiter les fibres de lin

Un prétraitement des fibres de lin a été réalisé dans le but de préparer la surface des fibres à recevoir un revêtement de ZrO_2 . En effet, le greffage des fibres de lin au ZrO_2 est effectué sur les fonctions hydroxyles des chaînes cellulosiques contenus dans les fibres. Cependant, avant que les fibres ne soient prétraitées, la cellulose est recouverte d'une matrice amorphe constituée de lignine et d'hémicellulose. Ainsi, le prétraitement réalisé sur les fibres permet d'éliminer cette matrice amorphe et d'exposer les groupements hydroxyles des chaînes cellulosiques à la surface des fibres. Le prétraitement utilisé dans cette étude a été mis au point par un projet de thèse antérieur [50].

Revêtir la surface des fibres de lin d'un film mince de ZrO_2 et imprégner leur lumen de nanoparticules de ZrO_2

Le traitement au ZrO_2 des fibres prétraitées a été effectué selon une méthode Sol-Gel combinée à un procédé de trempage-retrait (*dip-coating*). Cette méthode consiste à immerger les fibres prétraitées dans une dispersion stable de particules colloïdales, appelé Sol-Gel. Ces particules colloïdales sont, dans le cas de cette étude, des particules d'hydroxyde de zirconium ($\text{Zr}(\text{OH})_4$). Les groupements hydroxyles présents à la surface des fibres prétraitées se lient aux hydroxydes de zirconium par des liaisons hydrogène. La condensation de ces liaisons hydrogène entraîne ensuite la formation d'un réseau de ZrO_2 à la surface des fibres. Cette méthode permet de revêtir les structures les plus complexes de manière homogène. De plus, la méthode Sol-Gel est une méthode dite douce car elle est réalisée à température ambiante ce qui convient aux fibres naturelles sensibles aux températures supérieures à 120°C [51].

Une caractérisation chimique de la surface des fibres a été effectuée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par microscopie à force atomique (AFM) dans le but de démontrer l'efficacité du prétraitement et du traitement au ZrO_2 . De plus, une observation microscopique au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique en transmission (MET) a été réalisée afin de déterminer l'efficacité du traitement choisi sur le revêtement homogène de la

fibre par un film mince de ZrO_2 ainsi que l'imprégnation du lumen des fibres par des particules de ZrO_2 .

Évaluer l'effet de ce traitement sur la nature hydrophile des fibres de lin

L'évaluation du caractère hydrophile des fibres de lin est réalisée grâce à l'étude de leur mouillabilité et leur capacité d'absorption d'eau par capillarité. La mouillabilité de la fibre, évaluée par la mesure de l'angle de contact fibre-eau, influe la vitesse d'absorption de la fibre. En effet, plus l'angle de contact mesuré est petit, plus la mouillabilité de la fibre est grande, et plus la vitesse d'absorption est élevée. La capacité d'absorption en eau de la fibre à saturation dépend de la structure interne de la fibre. Ainsi, une imprégnation de nanoparticules de ZrO_2 à l'intérieur du lumen et des porosités devrait diminuer la capacité d'absorption en eau des fibres.

1.3.2 Objectif 2 : Évaluer l'effet de ce traitement sur la durabilité des fibres de lin en milieu cimentaire

Prédire la dégradation des fibres naturelles utilisées comme renfort dans une matrice cimentaire est une tâche bien plus complexe que de simplement évaluer les pertes en performance de leurs composites cimentaires. En effet, excepté la dégradation des fibres, la perte des propriétés mécaniques d'un composite observée au cours du temps peut être causée par d'autres facteurs tels que l'apparition de fissures dans la matrice et l'altération de l'interface fibre-matrice cimentaire.

De plus, comparer l'effet de différents traitements sur la durabilité des fibres en milieu cimentaire ne peut se faire en évaluant les propriétés des composites car différents traitements auront un impact différent sur la dispersion des fibres cellulosiques dans la matrice ainsi que sur l'adhésion fibre-matrice cimentaire.

Ainsi, l'évaluation de la durabilité des fibres dans une matrice cimentaire devrait se faire sur les fibres elles-mêmes, c'est pourquoi cette étude a été réalisée selon la méthode de Litherland [52] et Wei et al. [53]. Cette méthode consiste à enrober les fibres dans un grillage avant de les incorporer dans une matrice cimentaire. La présence de ce grillage permet ensuite la récupération de l'intégralité des fibres afin de les tester mécaniquement.

L'évolution de la dégradation des fibres de lin ayant lieu dans un milieu cimentaire au cours des 90 premiers jours de durcissement a été étudiée au moyen d'analyses physicochimique (diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermogravimétrique (ATG)), mécanique (essai de traction) ainsi que microscopique (MEB). Ces analyses ont permis de révéler les changements que l'exposition au milieu cimentaire occasionne dans la composition chimique, la cristallinité et les propriétés mécaniques pour chaque condition de fibres de lin. L'analyse croisée des résultats a permis d'émettre quelques hypothèses concernant le mécanisme de dégradation des fibres de lin. Cela a également permis de déterminer l'effet du traitement au ZrO_2 sur la durabilité des fibres en milieu cimentaire.

1.3.3 Objectif 3 : Évaluer l'évolution de la zone de transition interfaciale et le mécanisme de dégradation ayant lieu dans des composites cimentaires renforcés de tissus de lin revêtus de ZrO_2

L'objectif 2 a permis d'évaluer la dégradation des fibres en milieu cimentaire et de déterminer l'efficacité du traitement au ZrO_2 dans l'amélioration de la durabilité des fibres de lin. Cependant, comme ces fibres seront utilisées en tant que renfort dans une matrice cimentaire, une étude de l'effet de ce traitement au ZrO_2 doit être effectuée sur les composites cimentaires afin d'étudier l'influence du traitement sur l'interface fibre-matrice cimentaire.

Par conséquent, l'objectif 3 consistait en l'évaluation de l'effet du traitement au ZrO_2 sur le comportement de l'interface fibre-matrice cimentaire. Pour cela, des composites cimentaires renforcés de tissus de lin traités et non traités ont été préparés. Dans cette étude, des tissus de lin ont été choisis comme matériaux de renfort afin de minimiser l'influence de la dispersion des fibres sur les propriétés mécaniques des composites. En effet, différentes conditions de fibre (non traitées, prétraitées et traitées au ZrO_2) induisent différentes dispersions ce qui compliquerait l'analyse des résultats.

De plus, un essai de traction a été choisi afin de minimiser l'influence du durcissement de la matrice cimentaire ayant lieu les 90 premiers jours. En effet, un essai de flexion sur ces composites aurait été trop influencé par le durcissement de la pâte cimentaire ce qui aurait masqué l'évolution de la dégradation des fibres et celle de l'interface fibre-matrice cimentaire.

Soumis à la traction, ces composites cimentaires renforcés de tissus de lin subissent une fragmentation de leur matrice. Ces pics de fragmentation observés sur les courbes de traction reflètent la résistance interfaciale fibre-matrice cimentaire. Par conséquent, une valeur moyenne de la résistance interfaciale est calculée pour chaque condition de composites. Ainsi, plus la valeur moyenne calculée est élevée, plus l'interface fibre-matrice cimentaire est forte.

L'analyse des résultats des essais mécaniques combinée aux analyses physicochimique par ATG et chimique-morphologique par MEB-EDS ont permis de suivre l'évolution de la dégradation des tissus de lin et celle de l'interface fibre-matrice cimentaire. Ceci a permis d'émettre des conclusions quant à l'efficacité du traitement sur la performance du matériau composite.

1.4 Originalité

La grande majorité de la recherche portant sur les matrices cimentaires renforcées de fibres naturelles concerne la variation du dosage et de la longueur des fibres et leur effet sur la maniabilité et la résistance du matériau en résultant. Cependant, la première problématique rencontrée lors de l'utilisation de fibres naturelles en tant que renfort est sa faible durabilité en milieu cimentaire. En effet, sans solution adaptée, ce matériau composite est voué à perdre ses performances mécaniques au cours du temps. Cela a été démontré à de maintes reprises par plusieurs chercheurs. Il est donc nécessaire de traiter les fibres avant toute utilisation en tant que renfort dans une matrice cimentaire.

Les traitements physiques ou chimiques mis au point jusqu'à présent ont permis d'atténuer le caractère hydrophile des fibres cellulosiques pour ainsi augmenter leur stabilité dimensionnelle et diminuer le risque de dégradation par minéralisation. Cependant, ces traitements ne permettent pas d'assurer la résistance alcaline des fibres de lin lors de leur exposition au milieu cimentaire. De même, ces méthodes n'améliorent pas l'adhérence des fibres de lin à la matrice cimentaire. Il existe donc une nécessité de développer une nouvelle méthode de traitement des fibres pouvant à la fois diminuer leur caractère hydrophile et améliorer leur durabilité, leurs propriétés mécaniques et leur adhésion avec la matrice.

D'où toute l'originalité de ce projet de recherche portant sur l'amélioration de la durabilité des fibres de lin par l'utilisation d'un procédé sol-gel permettant de revêtir la surface des fibres et d'imprégner leur lumen de dioxyde de zirconium. Le revêtement des fibres cellulosiques par différentes céramiques a déjà été proposé auparavant. Cependant, leur revêtement au dioxyde de zirconium à l'aide d'une méthode sol-gel combinée à un trempage-retrait a été réalisé pour la première fois lors de ce projet de thèse. Aussi, l'utilisation de cette céramique dans le but d'améliorer la résistance des fibres de verre utilisée comme renfort dans une matrice cimentaire a déjà été proposée, mais cette méthode n'a encore jamais été adaptée aux fibres naturelles.

Excepté le choix du traitement des fibres au dioxyde de zirconium, les méthodes et les caractérisations utilisées lors de cette étude doivent également être mentionnées du fait de leur originalité. Ainsi, contrairement aux études antérieures, l'étude de la dégradation des fibres de lin en milieu cimentaire s'est effectuée directement sur les fibres. Ceci a été fait dans le but d'éviter toutes erreurs pouvant être commises lors d'une étude sur les composites ne prenant pas en compte les divers paramètres pouvant rentrer en jeu (dispersion des fibres, longueurs et dosage des fibres).

De la même façon, l'étude de l'évolution de l'interface fibre-matrice cimentaire trouve son originalité dans le choix du matériau de renfort utilisé dans la matrice cimentaire (des tissus de lin) et de l'essai mécanique choisi (essai de traction).

Enfin, ces études se sont concentrées sur les 90 premiers jours de durcissement de la pâte cimentaire alors que les études antérieures ont soit eu recours à des vieillissements accélérés de type mouillage-séchage, soit étudié les propriétés des composites âgés de plus de 3 mois.

1.5 Organisation de la thèse

Cette thèse est une thèse par articles contenant six chapitres. Le chapitre 1 est une brève introduction au projet décrivant le contexte, la problématique, les objectifs et l'originalité.

Le chapitre 2 est une revue de l'état de l'art concernant les fibres naturelles, leurs utilisations dans les composites cimentaires, la problématique de leur faible durabilité en milieu cimentaire, les solutions mises au point afin d'améliorer leur performance et le dioxyde de zirconium.

Le chapitre 3 présente la méthodologie du prétraitement des fibres de lin et de leur traitement au ZrO_2 , la caractérisation de la surface des fibres, ainsi que l'évaluation de leur caractère hydrophile.

Le chapitre 4 présente l'évolution de la dégradation des fibres de lin en milieu cimentaire ayant lieu les 90 premiers jours de durcissement. Un mécanisme de dégradation est proposé et l'effet du traitement au ZrO_2 est précisé.

Le chapitre 5 présente le comportement en traction des composites cimentaires renforcés de tissus de lin traités et non traités. Ce chapitre étudie l'effet du traitement au ZrO_2 sur l'interface fibre-matrice cimentaire ainsi que sur la dégradation des fibres.

Le chapitre 6 résume les principaux résultats et les travaux futurs proposés.

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

2.1 Les fibres naturelles

2.1.1 Structure et composition chimique des fibres naturelles

La Figure 2-1 présente les différents types de fibres naturelles qui existent. Celles-ci sont d'origines végétale ou animale.

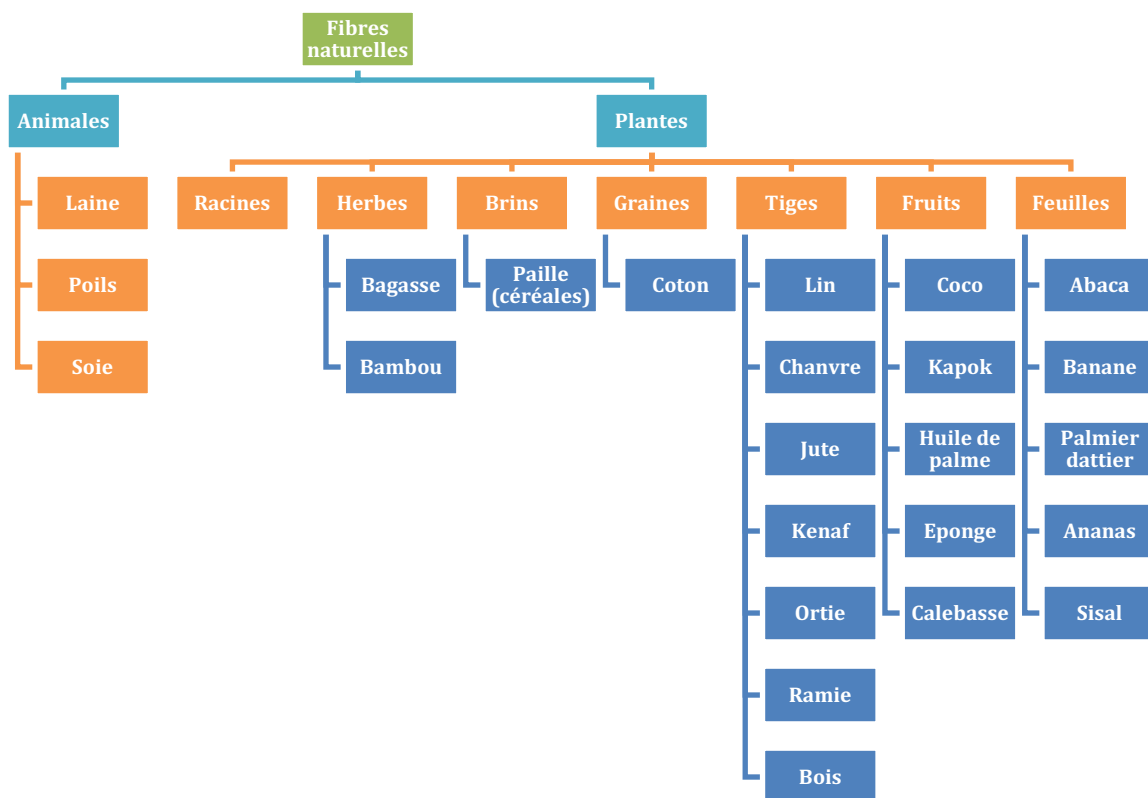


Figure 2-1 Les fibres naturelles classées par origine (adapté de [54])

Une fibre naturelle cellulosique constitue un composite à elle toute seule puisqu'elle est composée de plusieurs composants jouant le rôle de matrice (l'hémicellulose et la lignine) et de renfort (la cellulose). Une fibre comporte un ensemble de fibrilles (entre 10 et 40 fibrilles en moyenne). Ces dernières sont liées entre elles par la pectine contenue dans la lamelle moyenne. Chaque fibrille est composée d'une paroi cellulaire principale et de trois parois cellulaires secondaires (S1, S2 et S3) (Figure 2-2). Chacune des parois cellulaires est

composée de trois principaux composés : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. L'ensemble lignine-hémicellulose joue le rôle de matrice entourant les microfibrilles de cellulose. Ainsi, l'hémicellulose se lie à la cellulose par des liaisons hydrogènes et joue le rôle de liant entre les microfibrilles de cellulose tandis que la lignine renforce l'ensemble cellulose-hémicellulose en jouant le rôle d'agent de couplage. Chaque microfibrille (diamètre 10 nm) est formée d'environ 30 à 100 chaînes cellulosiques liées entre elles par des liaisons hydrogènes [55].

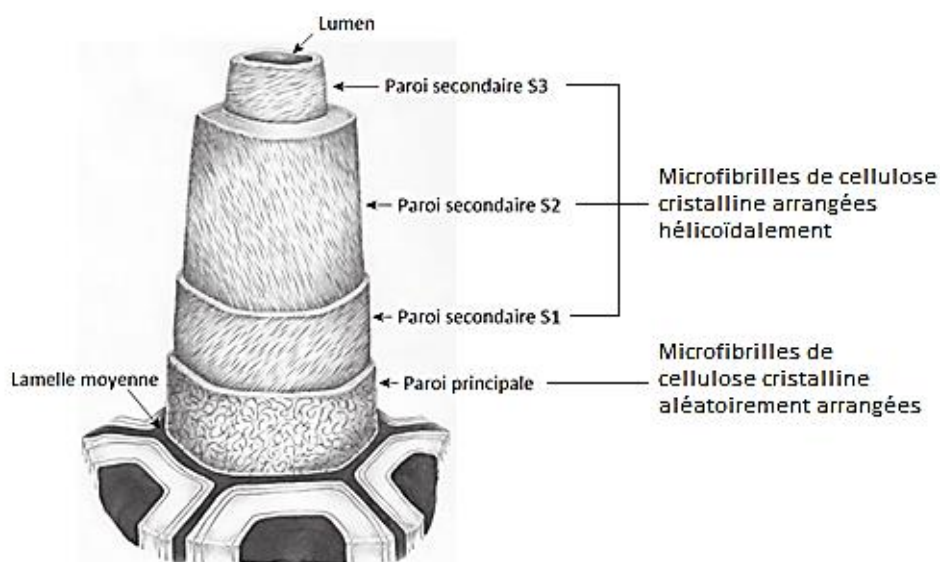


Figure 2-2 Schéma de la structure d'une fibrille cellulosique (modifié à partir de [55], [56])

La cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur Terre, elle contient à elle seule 40% des carbones de la biosphère. Il s'agit d'une longue chaîne de polymère linéaire pouvant comporter jusqu'à 15 000 molécules d'anhydride de glucose. L'unité de répétition de ce polymère consiste en un dimère (la cellobiose) formé par deux molécules d'anhydride de glucose liées par une liaison covalente dite liaison glycosidique β -(1→4) (Figure 2-3). Ces liaisons, par leur configuration, sont responsables de la structure linéaire de la cellulose. La cellulose est le composé principal d'une fibre végétale. En effet, dans le cas de la fibre de lin, la cellulose constitue environ 70% de sa composition. Sa fonction principale est d'assurer le maintien de la structure des plantes. Ce réseau de chaînes linéaires de glucose est donc responsable de la résistance, de la rigidité et de la stabilité de la fibre.

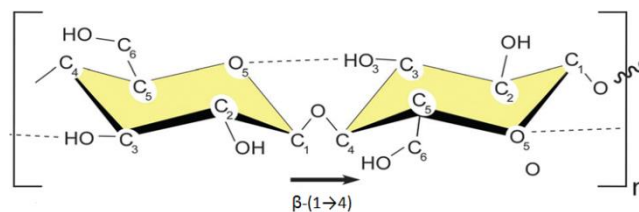


Figure 2-3 Illustration de la molécule de cellulose [57]

De plus, la cellulose est un homopolymère c'est-à-dire qu'elle est composée d'une seule unité de répétition contrairement aux autres polymères entrant dans la composition d'une fibre végétale (hémicellulose, lignine). Ceci explique sa structure semi-cristalline à fort taux cristallin (90%). En effet, une microfibrille de cellulose est composée d'une zone cristalline et d'une zone amorphe. Les zones cristallines sont constituées de cristallites reliées entre elles par des liaisons hydrogènes intermoléculaires alors que les parties amorphes de la cellulose se rassemblent en zones amorphes. Il existe également des liaisons hydrogènes intramoléculaires qui stabilise la structure linéaire des chaînes cellulosiques (Figure 2-4).

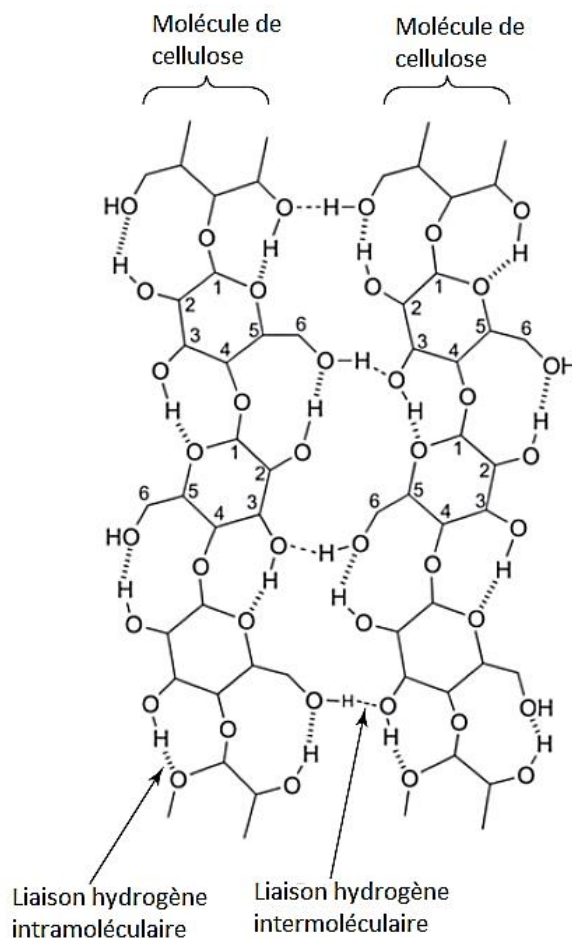


Figure 2-4 Schéma illustrant les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires [58].

L'organisation structurale des microfibrilles se présente sous forme d'empilement de couches cellulodiques nanométriques. Cet empilement se fait grâce à des interactions Van der Waals entre les groupements CH et les oxygènes des cycles glucopyranoses appartenant aux couches cellulodiques voisines (Figure 2-5).

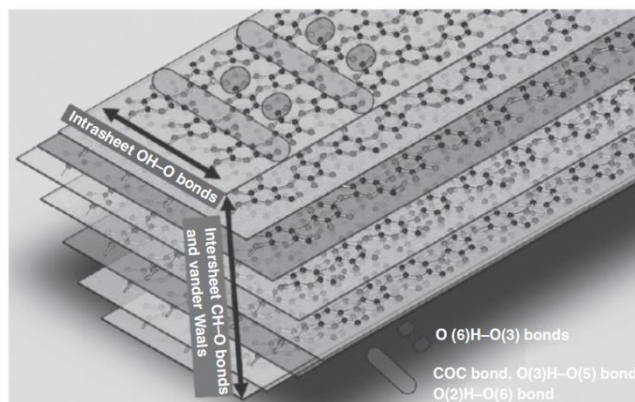


Figure 2-5 Illustration de la cellulose I formée de feuillets liés ensemble par des liaisons hydrogène et des forces Van der Waals [58].

L'intégralité de la cellule unitaire est donc maintenue à la fois par des liaisons hydrogènes intermoléculaires et par des forces Van der Waals. Bien que ces liaisons possèdent une faible résistance par rapport aux liaisons covalentes, le nombre important de ces liaisons inter et intra moléculaires et ces interactions existants entre couches cellulodiques résulte en la formation d'une structure extrêmement durable et résistante aux solvants usuels. En effet, la présence de ces cristallites permet à la cellulose d'atteindre un taux élevé de cristallinité et leur empilement est à l'origine de la bonne résistance mécanique de la cellulose. Néanmoins, cela ne l'empêche pas de se dégrader lors de l'exposition à des traitements chimiques agressifs tels que les bases et acides forts. Cela est dû à la présence de régions amorphes et semi-cristallines. En effet, pour qu'une cellule unitaire atteigne 100% de cristallinité, il faudrait que tous les polymères de cellulose la contenant soient parfaitement alignés sur toute leur longueur. Cependant, il existe des régions relativement désordonnées ponctuant l'ordre général régnant au sein de la cellulose naturelle native. Ceci explique les degrés de cristallinité inférieurs à 100%. Ces régions désordonnées ne sont autres que les régions semi-cristallines et amorphes illustrées dans la Figure 2-6 [56].

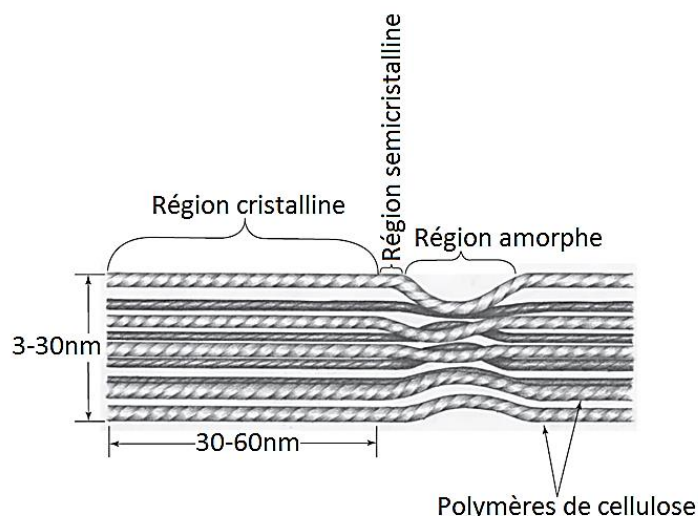


Figure 2-6 Représentation schématique d'une section de microfibrille de cellulose montrant les régions cristallines, semi-cristallines et amorphes [56].

Le degré de cristallinité de la cellulose varie non seulement selon l'espèce de la plante mais également selon la zone d'où provient la cellulose dans la plante ainsi que l'âge de la plante. Il dépend aussi fortement de la teneur en humidité et des traitements physiques et chimiques appliqués.

L'hémicellulose

Un autre composé important de la fibre végétale est l'hémicellulose. L'hémicellulose est un polymère complexe à masse moléculaire relativement plus faible que celle de la cellulose. Elle est plus hydrophile et est facilement hydrolysée par des acides et bases même ceux considérés faibles (ex. solution d'hydroxyde de sodium à 1%). Certaines hémicelluloses peuvent même être dissoutes par l'eau à température élevée. Ceci est causé par leur structure plus ouverte et amorphe que celle de la cellulose (Figure 2-7).

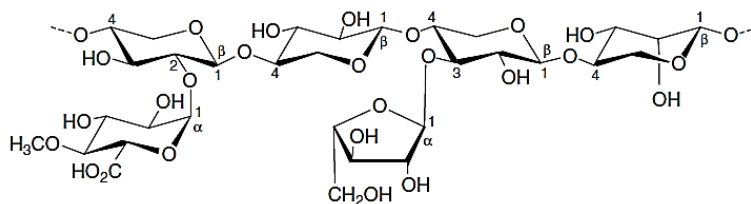


Figure 2-7 Exemple de structure de l'hémicellulose [59]

En effet, l'hémicellulose, contrairement à la cellulose, est un hétéro-polysaccharide c'est-à-dire qu'elle est constituée d'une variété de monosaccharides. Ces derniers ont été identifiés au

nombre de treize dans la paroi principale cellulaire des plantes. Ils sont regroupés en deux groupes, d'une part les furanoses qui sont des cycles à cinq éléments tels que l'arabinose, et d'autre part les pyranoses qui sont des cycles à six éléments tels que le glucose, le mannose, la xylose et le galactose (Figure 2-8).

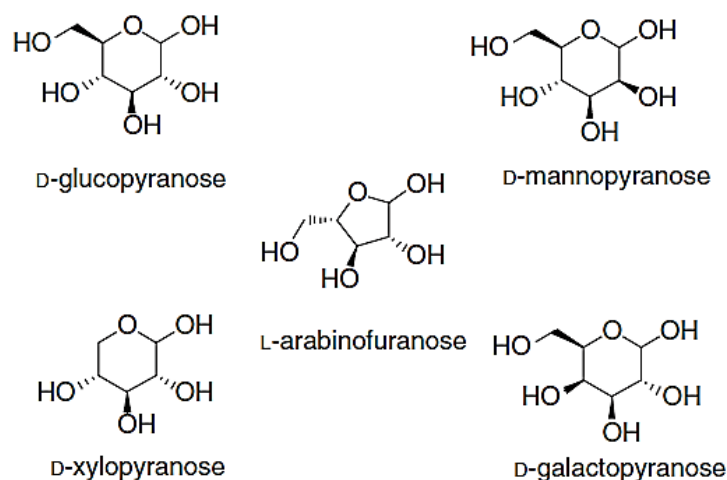


Figure 2-8 Quelques monosaccharides entrant dans la composition de l'hémicellulose [56].

La variété de monosaccharides entrant dans la composition de l'hémicellulose traduit ainsi la complexité de ce polymère et engendre sa structure amorphe. Cette structure amorphe est responsable du caractère hygroscopique et de la thermolabilité plus élevée qui rend l'hémicellulose respectivement plus soluble et plus sensible vis-à-vis de la dégradation thermique [56].

Au sein d'une fibre naturelle, l'hémicellulose exerce le rôle de liant, d'adhésif entre les microfibrilles de cellulose. Elle s'associe aux microfibrilles par des liaisons hydrogène entre le xyloglucane, qui est la chaîne principale linéaire de l'hémicellulose, et la cellulose des microfibrilles, tel qu'illustré dans la Figure 2-9.

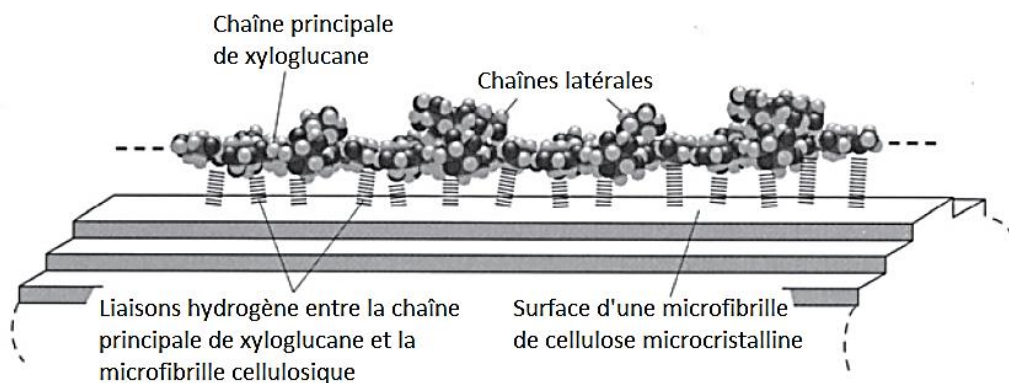


Figure 2-9 Modèle moléculaire de la conformation du xyloglucane linéaire associé à une microfibrille de cellulose par des liaisons hydrogène (modifié à partir de [60]).

La lignine

La lignine, après la cellulose et l'hémicellulose, est le troisième composé entrant dans la composition des matériaux lignocellulosiques. Elle est également un polymère hydrocarboné complexe mais contrairement à la cellulose et l'hémicellulose, la lignine est un polymère amorphe composé de structures aromatiques se combinant à des chaînes aliphatiques. Sa biosynthèse implique la polymérisation radicalaire de phénylpropanes et résulte en une structure extrêmement variable même au sein d'une même plante. Il existe donc un très grand nombre de possibilités pour la structure de la lignine. Le caractère aléatoire de la formation des liaisons entre unités phénylpropanoïdes ainsi que le nombre astronomique d'isomères possibles ont mené les chercheurs à faire l'hypothèse que la probabilité d'avoir deux polymères de lignine identiques est extrêmement faible [61, 62].

La lignine est souvent décrite comme étant un polymère naturel amorphe, aromatique et thermoplastique. Elle est moins polaire que la cellulose du fait de sa structure aromatique et de son degré de réticulation élevé. Ceci la rend plus hydrophobe. Ainsi, le caractère hydrofuge de la lignine contraste fortement avec la nature hydrophile ou hygroscopique des autres polysaccharides et particulièrement avec l'hémicellulose. De plus, la lignine est responsable de la rigidité de la plante et joue un rôle important dans le transport de l'eau au sein de la plante. Elle sert également de liant qui maintient ensemble les microfibrilles. Ainsi, sans lignine, les plantes ne seraient pas capables d'atteindre de grandes hauteurs. Cependant, bien que la lignine serve d'adhésif naturel et d'agent raidisseur au sein des parois cellulaires, celle-ci se ramollit à température élevée et tend à se comporter comme un matériau plastique. Ce

composé est soluble dans les solutions alcalines à température élevée et résistant aux hydrolyses acides ainsi qu'à la plupart des attaques bactériennes [56].

Les composés extractibles

Outre les composés lignocellulosiques décrits ci-dessus, d'autres molécules considérées non-structurales sont également présentes dans les parois cellulaires. Bien que ces dernières ne participent pas dans la structure fondamentale des fibres naturelles, elles affectent néanmoins leur nature chimique. Ces composés chimiques sont typiquement solubles dans l'eau et/ou dans des solvants organiques. Ils sont classés dans la catégorie des matières extractibles puisqu'ils peuvent être extraits des fibres naturelles par des traitements chimiques relativement doux. Lors de la fabrication de composites à base de fibres naturelles, l'extraction préalable de ces composés présents à la surface des fibres devient primordiale car ces derniers risquent d'interférer et empêcher la bonne adhésion des fibres à la matrice. En effet, l'adhésion fibres-matrice est importante afin d'assurer une bonne durabilité et de bonnes performances aux matériaux composites [56]. Ces matières extractibles présentes dans la fibre de lin sont la pectine et des substances grasses telles que les cires et les huiles.

La pectine

La pectine est un hétéro-polysaccharide à faible masse moléculaire possédant des caractéristiques similaires à celles de l'hémicellulose. Elle est présente dans la paroi cellulaire principale et est responsable de la nature flexible des plantes. Sa dégradation entraîne ainsi une diminution de la résistance des plantes. Cependant, dans le cas des matériaux composites, la présence d'hémicellulose et de pectine affecte leur durabilité puisque ces deux composés sont fortement hygroscopiques et thermolabiles, ils sont donc aptes à attirer l'humidité et à se dégrader facilement en présence de chaleur.

Les substances grasses

La cire et l'huile sont un autre exemple de matières extractibles. Ce sont principalement des mélanges d'acides gras, d'alcools primaires et secondaires, de cétones et d'aldéhydes. Elles sont présentes à la surface des fibres et protègent les plantes du milieu extérieure en les rendant imperméables

Les composés inorganiques

Les fibres naturelles peuvent aussi contenir des composés inorganiques tels que le calcium et la silice. Ces composés affectent également les propriétés des fibres naturelles. Par exemple, les fibres contenant une teneur élevée de silice seront très abrasives.

2.1.2 Propriétés et caractéristiques d'une fibre naturelle cellulosique

Les fibres naturelles cellulosiques sont toutes constituées des mêmes composés (cellulose, hémicellulose, lignine, pectine et cire). Cependant, ce qui explique la différence de propriétés observées chez les différentes fibres est la teneur de ces composés au sein de la fibre. En effet, celle-ci diffère selon la nature de la fibre naturelle. Ainsi, la fibre de lin, tout comme les autres fibres naturelles, est un composite naturel formé de différents polysaccharides ayant chacun des natures et des fonctions différentes : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, la pectine et des substances grasses (cires et huiles). Ce qui la différencie des autres fibres est sa teneur élevée en cellulose (environ 70%), sa faible teneur en lignine et sa teneur relativement faible en hémicellulose.

Table 2-1 Composition chimique de différentes fibres naturelles [63-65].

Type de fibres	Teneur de la fibre en %					Humidité
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine	Cire	
Abaca	61-64	21	12	0.8	3	-
Ananas	80-81	16-19	4.6-12	2-3	-	-
Bagasse	32-48	21	20-24	10	-	-
Bambou	26-43	15-26	21-31	-	-	-
Banane	60-65	6-19	5-10	3-5	-	-
Chanvre	70-92	18-22	3-5	0.9	0.8	-
Coco	46	0.3	45	4	-	-
Coton	82-96	2-6	0.5-1	5-7	0.6	-
Jute	51-84	12-20	5-13	0.2	0.5	-
Kapok	13-16	-	-	-	-	-
Kenaf	44-57	21	15-19	2	-	-
Lin	62-72	18.6-20.6	2-5	2.3	1.5-1.7	8-12
Ortie	86	10	-	-	4	-
Ramie	68-76	13-15	0.6-0.1	1.9-2	-	-
Sisal	43-78	10-13	4-12	0.8-2	-	-

Les variations géographiques ainsi que climatiques influencent également la composition des fibres naturelles c'est pourquoi leur composition est couramment exprimée en tant que valeurs maximales et minimales.

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres naturelles dépendent principalement de la teneur en cellulose qui varie d'une fibre à une autre. D'une manière générale, l'observation des compositions chimiques des fibres naturelles permet de conclure que plus la teneur en hémicellulose est élevée, plus celle de la cellulose diminue. Une teneur plus élevée en hémicellulose implique une diminution des propriétés mécaniques de la fibre. Ainsi, les fibres naturelles présentant de bonnes propriétés mécaniques (bonne résistance à la traction, module de Young élevé) sont celles possédant une teneur élevée en cellulose. Il est ainsi possible de prédire les propriétés mécaniques des différentes fibres naturelles en considérant uniquement leur composition chimique. Par exemple, les fibres de lin présentent une bonne résistance à la traction puisqu'elles ont une teneur élevée en cellulose.

La résistance à la traction de la fibre mesurée lors de faibles contraintes correspond à celle de l'hémicellulose, tandis que celle mesurée lors de contraintes plus élevées correspond à celle de la cellulose. Ainsi, la matrice d'hémicellulose transfère efficacement les contraintes aux microfibrilles de cellulose. Lors de l'application d'une force de traction, les microfibrilles se réorientent et s'alignent avec l'axe des fibres. La rupture des fibres a lieu lorsque la matrice d'hémicellulose et de lignine perd ses liaisons avec les microfibrilles de cellulose et que les liaisons hydrogènes au sein des microfibrilles de cellulose se rompent [66].

L'efficacité de l'utilisation des fibres naturelles en tant que renfort dans les composites dépend également de la cristallinité et du degré de polymérisation de la cellulose. Mwaikambo montre en effet que les propriétés mécaniques des fibres sont influencées en générale par la composition chimique mais aussi par le réseau cristallin présent au sein de la fibre ainsi que la teneur en région amorphe [63]. De plus, plus le degré de polymérisation de la cellulose est élevé plus les propriétés mécaniques de la fibre se trouveront améliorées.

La teneur en humidité des fibres affecte également leurs propriétés mécaniques. D'après les travaux de Kersavage les fibres contenant environ 10% d'humidité présentent une meilleure résistance à la traction que celles trop sèches (<10%) ou trop humidifiées (>10%) [67]. Cette

meilleure résistance des fibres est à la fois due au fait que la présence d'une certaine humidité (10%) joue le rôle de lubrifiant dans la fibre et facilite le transfert des contraintes au sein de la fibre. Les fibres glissent les unes sur les autres pendant l'étirement ce qui par la suite entraîne l'augmentation de l'allongement à la rupture. Ainsi l'élongation est plus grande lorsque les fils sont humides.

Il existe également d'autres variables responsables des propriétés des fibres telles que :

- L'angle microfibrillaire: Il s'agit de l'angle formé entre l'axe de la fibre et les microfibrilles de cellulose. Il joue un rôle important dans les propriétés mécaniques de la fibre. Un petit angle améliore la résistance et la rigidité des fibres, alors qu'un grand angle assure une ductilité plus importante des fibres [64].
- Les dimensions des parois cellulaires.
- La taille des fibres et la présence de défauts : La résistance maximale à la traction dépend de la taille des fibres. Celle-ci diminue lorsque le diamètre de la fibre augmente, ceci est expliqué par le nombre croissant de défauts au sein des fibres.

Capacité d'absorption en eau

La lamelle moyenne, formée de pectine et d'autres composés hydrocarbonés non-structuraux, constitue la paroi externe des fibrilles. La structure de cette dernière étant poreuse, ses pores participent à la diffusion de l'eau dans la fibre. Aussi, contrairement aux fibres synthétiques, chaque fibrille de cellulose présente un creux en son centre, appelé lumen (Figure 2-2). La présence de ces lumens explique à la fois la faible densité des fibres naturelles cellulosiques et leur grande capacité à absorber l'eau. De plus, le composé de la fibre qui induit majoritairement l'absorption d'humidité est l'hémicellulose. Ainsi, une plus grande teneur en hémicellulose entraîne une plus grande absorption d'humidité.

Résistance à la dégradation

La résistance à la dégradation des fibres naturelles dépend largement de sa composition. La cellulose est le polysaccharide le plus cristallin constituant la fibre c'est pourquoi elle est responsable de la résistance à la traction de la fibre. En revanche, l'hémicellulose présente une structure amorphe. Ce polysaccharide est donc majoritairement responsable de la nature

hydrophile des fibres, de leurs dégradations thermique et biologique, ainsi que leur faible résistance au feu. La lignine, elle, est responsable de la dégradation des fibres lors de l'exposition aux rayonnements ultraviolets.

Il est ainsi possible de prédire les caractéristiques de dégradation des différentes fibres naturelles en considérant uniquement leur composition chimique. Par exemple, les fibres ayant une teneur élevée en hémicellulose absorbent plus d'eau et subissent une dégradation thermique à de plus faibles températures. Ainsi, l'hémicellulose doit être extraite afin de renforcer les fibres. De plus, son extraction permet également une meilleure efficacité des traitements chimiques puisque l'accès à la cellulose se trouvera facilité.

2.2 Les composites cimentaires renforcés de fibres naturelles

L'avantage majeur d'un béton fibré est son comportement en post-fissuration. En effet, la présence de fibres augmente la ductilité du béton en empêchant les fissures de se propager. Les fissures sont ainsi plus fines, plus courtes et mieux distribuées permettant la meilleure répartition des contraintes mécaniques. Un béton fibré continue donc à supporter des charges longtemps après l'apparition des premières fissures.

Les fibres couramment utilisées sont des fibres métalliques, synthétiques (polymériques telles que PP et PVA), des fibres de verre etc. Cependant, ces fibres sont coûteuses, non respectueuses de l'environnement et, dans le cas des fibres métalliques, elles engendrent des problèmes de corrosion [3, 68].

2.2.1 Avantages de l'utilisation des fibres naturelles

Les fibres de lin, obtenues à partir des tiges, constituent une excellente alternative aux fibres de verres puisqu'elles présentent des propriétés mécaniques similaires tout en ayant un coût de production moindre. De plus, les fibres cellulosiques fournissent suffisamment de rigidité et de résistance aux matrices cimentaires pour permettre une amélioration de leur résistance à la flexion, de leur ténacité [22, 69, 70] et de leur résistance à l'impact [71, 72]. Cependant, il existe un seuil concernant la fraction volumique et la taille des fibres. Au-delà de ce seuil, les performances mécaniques du composite diminuent. Cela est causé par l'agglomération des

fibres. En effet, Savastano et al. ont comparé les propriétés mécaniques de composites cimentaires renforcés de fibres naturelles présentant différentes longueurs [73]. Ils en ont déduit que la longueur des fibres influence le transfert de charge de la matrice vers les fibres.

De plus, les fibres naturelles constituent également un excellent isolant thermique et acoustique du fait de leur nature poreuse et de la présence du lumen. Enfin, une autre raison de l'utilisation des fibres cellulosiques dans le béton sont leur capacité à réduire les phénomènes de retrait endogène [74] et retrait plastique [75] ayant lieu au cours du durcissement de la matrice cimentaire. En effet, Filho et al. ont trouvé que l'ajout de fibres de sisal (0.2% en fraction volumique) permet de réduire le retrait endogène et ainsi l'apparition précoce de fissures dans la matrice cimentaire [76].

De nombreux ingénieurs, scientifiques et industriels travaillent actuellement à la création d'un béton biosourcé. Une grande majorité de ces travaux publiés se concentrent sur l'étude des propriétés mécaniques, acoustiques et thermiques de ces nouveaux bétons biosourcés ainsi que sur leur perte en performance lorsque soumis à des conditions extrêmes. Le tableau ci-dessous (Table 2-2) rassemble plusieurs travaux réalisés sur différentes fibres cellulosiques utilisées en tant que renfort dans une matrice cimentaire.

Table 2-2 Exemples d'études réalisées sur l'incorporation de fibres naturelles dans une matrice cimentaire

Type de fibres cellulosiques	Masse des fibres incorporées (%)	Propriétés étudiées	Ref.
Sisal	4%, 8%, 12%	- Propriétés mécaniques à t=28 jours - Absorption en eau - Densité apparente	[77]
Pin blanc	3.5%, 8%	- Propriétés mécaniques - Absorption en eau - Durabilité (Vieillissement accéléré)	[78]
Bois	1.5 - 7.5%	- Isolation acoustique - Propriétés mécaniques	[79]
Cartons et papiers recyclés	2 – 16%	-Isolation thermique -Propriétés mécaniques à t=28 jours -Densité apparente	[80]

Savastano et al ont développé un béton renforcé de pulpe cellulosique de sisal présentant une faible densité apparente et de bonnes propriétés mécaniques à 28 jours de durcissement [77]. Cependant, plus le pourcentage massique en fibres incorporées est élevé, plus l'absorption en eau du béton est élevée, ce qui risque d'accélérer la dégradation des fibres et par la suite celle du matériau. Ainsi, ces composites risquent de voir leurs propriétés mécaniques diminuer grandement au cours du temps.

Morton et al ont comparé la durabilité des composites cimentaires renforcés de pulpe de pin blanc à la durabilité des composites renforcés de pulpe provenant d'autre types de pin (*pin radiata*) [78]. Pour cela, ils les ont d'abord testés mécaniquement et les ont ensuite soumis à plusieurs types de vieillissement accéléré avant de les tester à nouveau mécaniquement. Ils ont ainsi pu étudier la perte en performance de leurs composites et démontrer que des fibres cellulosiques présentant de meilleures propriétés mécaniques (résistance maximale à la rupture et module élastique plus élevés) résulte en des composites plus performants.

Neithalath et al. ont étudié l'influence de la morphologie des fibres cellulosiques sur les propriétés acoustiques et mécaniques des composites [79]. Une augmentation de la quantité incorporée de fibres améliore l'isolation acoustique des composites. De plus, la morphologie des fibres affecte également les performances acoustiques : des agglomérats de fibres se sont révélés plus efficaces que des fibres bien dispersées. En revanche, les propriétés mécaniques des composites sont inversement proportionnelles à la quantité de fibres incorporées.

Bentchikou et al ont étudié la conductivité thermique, les propriétés mécaniques ainsi que la densité apparente de composites cimentaires renforcés de fibres cellulosiques préparées à partir de boîtes en carton et de papiers recyclés [80]. Les résultats obtenus démontrent l'effet de la quantité de fibres incorporée sur les propriétés du composite : plus cette quantité est grande, plus les propriétés mécaniques diminuent mais plus l'isolation thermique est améliorée. Ces composites peuvent donc trouver application dans des structures non porteuses telles que la toiture et le plafond.

Pour résumer, les travaux réalisés montrent que l'utilisation des fibres cellulosiques dans le renforcement des matériaux cimentaires constitue une bonne alternative aux produits conventionnels normalement utilisés. Ces dernières permettent la fabrication de matériaux cimentaires plus légers ayant des propriétés d'isolation thermique et acoustique améliorées.

2.2.2 Inconvénients de l'utilisation des fibres naturelles

Cependant, les fibres cellulosiques présentent de nombreux inconvénients tels qu'une faible dispersion et une faible durabilité en milieu cimentaire, une faible adhésion à la matrice, et un effet retardateur sur la prise de la matrice cimentaire.

La dispersion des fibres naturelles

La dispersion des fibres dans la matrice influence les propriétés mécaniques du composite. En effet, l'agglomération des fibres lors du mélange avec la matrice cimentaire entraîne des zones de faiblesse dans le composite durci. Ainsi, le mieux dispersées sont les fibres, le plus élevé seront les performances mécaniques du composite [1]. Cette faible dispersion dans la matrice cimentaire limite le volume de fibres pouvant être additionné. Savastano *et al.* ont trouvé une dispersion optimale des fibres de sisal et de coco (longueur de fibres de 15-30mm) en utilisant une fraction volumique de fibre de 4% [81]. D'après Mansur *et al.*, il est difficile d'obtenir un mélange homogène des fibres de jute (longueur de fibres de 25mm) dans une matrice cimentaire au-delà d'une fraction volumique de 3% [82].

La faible interface fibre-matrice cimentaire

La faible interface existante entre les fibres et la matrice cimentaire est due à l'instabilité dimensionnelle des fibres. Celles-ci subissent un phénomène de retrait/gonflement en fonction de la variation d'humidité environnante, ce qui entraîne la décohésion des fibres [13, 14].

De plus, la zone de transition interfaciale entre les fibres naturelles et la matrice cimentaire se distingue par sa grande porosité. En effet, le caractère hydrophile et la grande capacité d'absorption en eau de ces fibres inhibe l'effet mur en assurant une présence d'eau autour des fibres. Ceci entraîne l'augmentation du rapport eau/ciment à l'interface fibre-matrice cimentaire et explique la grande porosité de cette zone de transition interfaciale. Cette zone de transition interfaciale fibre-matrice cimentaire s'étend à 200 μm dans un composite âgé de 180 jours [81]. Pour remédier à ce problème, Savastano *et al.* ont eu recours à l'utilisation d'un procédé de déshydratation sous vide à haute pression lors de l'élaboration des composites [83]. Cela a permis de densifier la matrice au niveau de la zone de transition interfaciale ce qui a permis d'atteindre de meilleures propriétés mécaniques.

La dégradation des fibres naturelles

Les fibres naturelles utilisées en tant que renfort dans les matrices cimentaires sont exposées à des conditions environnementales agressives. En effet, la matrice cimentaire étant un milieu très alcalin ($\text{pH}=13$) et riche en minéraux, celui-ci provoque la dégradation des fibres naturelles cellulosiques. Cette dégradation des fibres se fait selon deux phénomènes : l'hydrolyse alcaline et la minéralisation des fibres.

Hydrolyse alcaline

L'inconvénient majeur associé à l'utilisation des fibres cellulosiques dans des matériaux cimentaires est leur faible durabilité causée par la porosité de la matrice cimentaire laissant libre accès à l'eau. L'eau interstitielle dissout l'hydroxyde de calcium composant la matrice cimentaire. Cela mène à la formation d'un milieu basique entraînant la dégradation des fibres. En effet, des études réalisées par Gram et Filho montrent que la dégradation des fibres cellulosiques est causée par la dissolution de la lignine et l'hémicellulose dans la solution interstitielle du béton suivie de l'hydrolyse basique de la cellulose (Figure 2-10). La dégradation de ces chaînes moléculaires de cellulose est généralement signalée par la diminution du degré de polymérisation causée par la scission de chaînes lors de l'hydrolyse.

Plusieurs travaux réalisés ont étudié la perte de ténacité et des résistances en compression et en flexion des composites renforcés de fibres naturelles dans le but de déterminer la durabilité de ces fibres en milieu cimentaire. Cependant, la résistance des composites est influencée par plusieurs facteurs tels que la résistance de la matrice, la résistance des fibres et celle de l'interface fibres/matrice. C'est pourquoi Wei et Meyer ont décidé d'étudier uniquement la dégradation des fibres naturelles [53]. Pour ce faire, ils ont exposé des composites cimentaires renforcés de fibres de sisal à des cycles de mouillage-séchage. Ils ont ensuite déterminé le taux de dégradation des fibres par l'analyse morphologique de la surface, la composition chimique, le taux de cristallinité, les propriétés thermiques et la résistance à la traction de ces fibres. Ils ont observé une diminution de la résistance à la traction des fibres enrobées dans une matrice cimentaire combinée à une augmentation de la cristallinité et une diminution de la composition de la fibre en lignine et en hémicellulose. En effet, ces deux composés subissent facilement une hydrolyse alcaline puisqu'ils sont amorphes. Leur dégradation mène à l'exposition de la cellulose et à l'hydrolyse alcaline de ses régions amorphes.

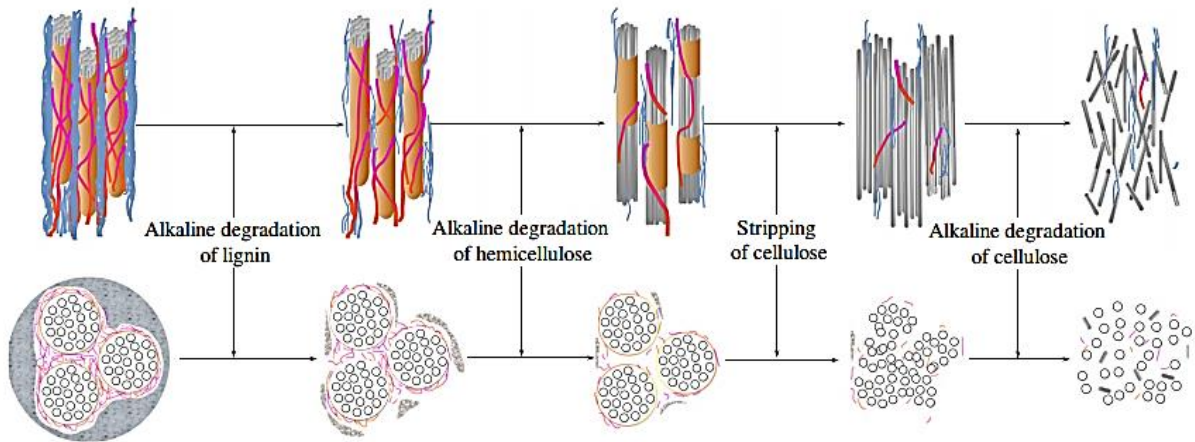


Figure 2-10 Dissolution de la lignine et de l'hémicellulose dans la solution interstitielle de la matrice cimentaire, suivie de l'hydrolyse alcaline de la cellulose [53].

Minéralisation

D'après Toledo Filho et al. l'hydrolyse alcaline des composés lignocellulosiques des fibres n'est pas la cause unique de la dégradation des fibres [15]. En effet, d'autres chercheurs ont également prouvé l'existence d'une autre cause : la minéralisation. Cette précipitation de minéraux aurait lieu au sein du lumen et sur les parois des fibres (Figure 2-11). Ardanuy et al ont étudié l'interaction fibres-matrice cimentaire dans le but de comprendre les phénomènes responsables de la perte de durabilité des matériaux cimentaires renforcés de fibres naturelles cellulosiques [84]. Trois types de fibres ont été testés : fibres de bambou, fibres de coton et pulpe de kraft. Ils en ont conclu tout d'abord que la forte alcalinité de la matrice cimentaire cause une dissolution partielle des composés chimiques présents dans les fibres mais qu'effectivement une précipitation de minéraux a également lieu à la surface et dans le lumen des trois types de fibres testées. De plus, Wei et Meyer ont également observé une infiltration de produits d'hydratation du ciment (C-S-H et portlandite) dans les membranes cellulaires de la fibre au fur et à mesure que la dégradation se poursuit, causant la minéralisation et la fragilisation des fibres naturelles.

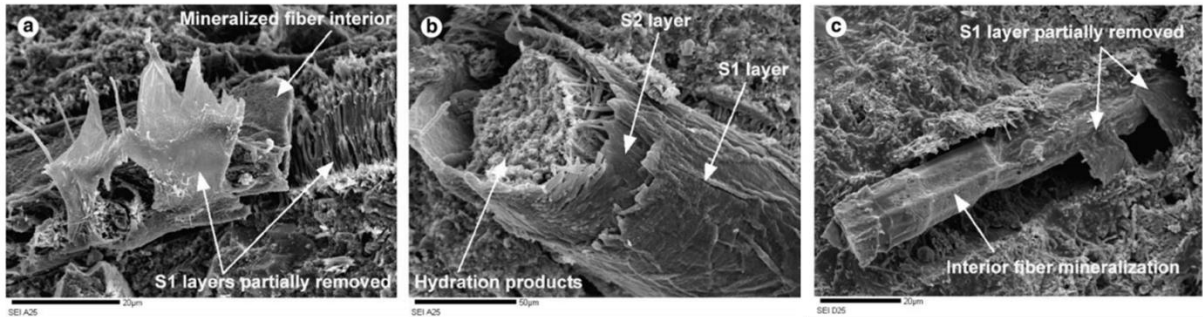


Figure 2-11 Images montrant l'impact de la minéralisation des fibres de sisal [85]

Retard du temps de prise de la matrice cimentaire

Nombreux sont les chercheurs ayant étudié l'influence des fibres végétales sur la réaction d'hydratation du ciment. Leurs études s'accordent sur le fait que les polysaccharides contenus dans les fibres naturelles causent un retard dans la réaction d'hydratation du ciment en formant une couche protectrice autour des grain de ciment partiellement hydraté (Figure 2-12) [9].

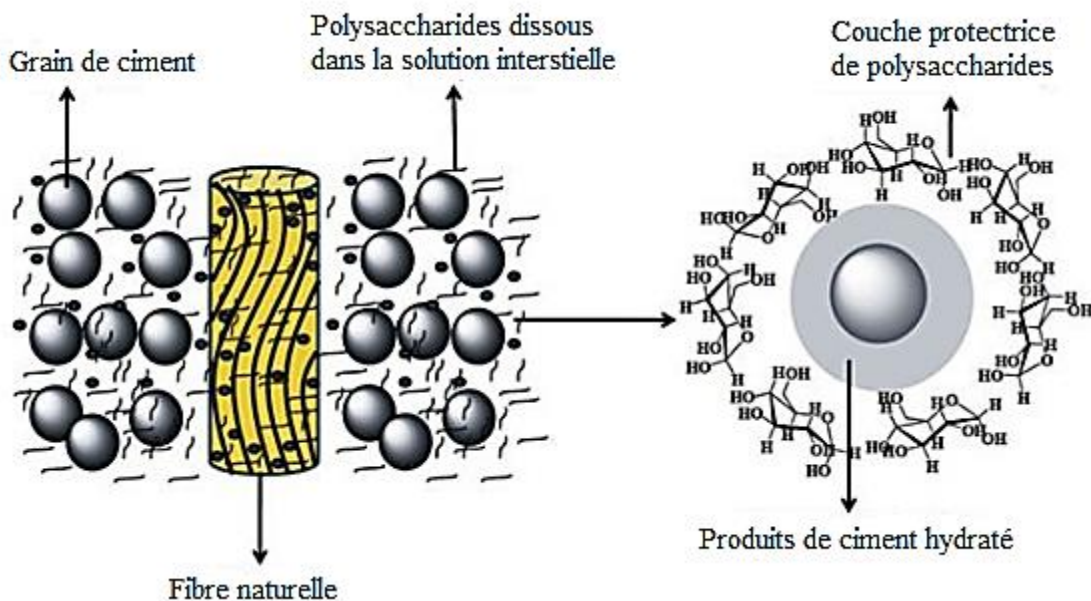


Figure 2-12 Formation d'une couche protectrice autour du grain de ciment empêchant la poursuite de la réaction d'hydratation du ciment [86].

Savastano et al. ont trouvé que les composés acides libérés par les fibres naturelles augmentent le temps de prise de la matrice cimentaire [87]. D'après Sedan et al. ce retard pouvant aller jusqu'à 45 minutes est dû au fait que la pectine contenue dans les fibres forme un complexe chélate avec les ions calcium empêchant ainsi la formation de produits hydratés (Figure 2-13) [11].

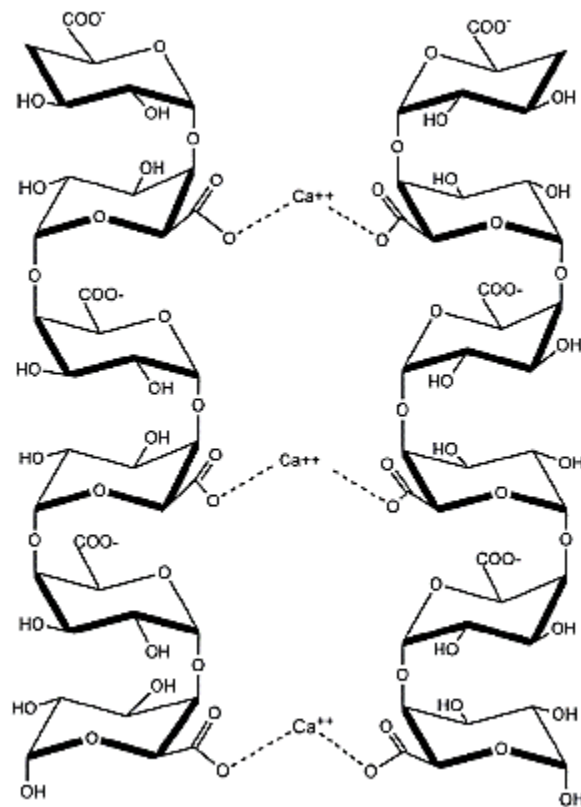


Figure 2-13 Schéma montrant la formation d'un complexe chélate entre les ions calcium et les molécules de pectine selon un modèle dit *egg-box* [88].

2.3 Solutions existantes

Les inconvénients majeurs de l'utilisation de fibres naturelles dans des applications de composites cimentaires durables sont :

- leur grande capacité à absorber l'humidité environnante,
- leur faible stabilité dimensionnelle due à leur gain de volume lors de l'absorption d'eau qui entraîne la formation de microfissures au sein de la matrice,
- leur faible résistance face aux agressions du milieu cimentaire (hydrolyse alcaline et minéralisation).

L'utilisation de ces fibres naturelles cellulosiques conduit à la fabrication de matériaux composites à faible durabilité puisque leurs propriétés mécaniques chutent grandement au

cours du temps. C'est pourquoi il est primordial d'apporter des modifications à la matrice cimentaire et/ou aux fibres naturelles.

2.3.1 Modification de la matrice cimentaire

Diminution de l'alcalinité de la matrice

Il est possible de diminuer l'alcalinité en milieu cimentaire en ayant recours à des produits pouzzolaniques tels que les cendres volantes et les cendres de balle de riz (*rice husk ash*) [89-91]. Ceci permet de transformer les $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en silicate de calcium hydraté (C-S-H). Les résultats d'une étude réalisée par Mohr et al. ont montré l'efficacité de l'utilisation d'un liant ternaire à base de ciment, laitier/métakaolin et de fumée de silice dans la prévention de la dégradation des fibres [18]. Une autre méthode étudiée par certains chercheurs est la carbonatation rapide (*fast carbonation*) [89, 92]. Cette carbonatation permet la transformation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ responsable de l'alcalinité du milieu cimentaire en CaCO_3 .

Diminution de la porosité de la matrice

Une autre solution est d'avoir recours à certains additifs permettant de réduire la porosité de la matrice cimentaire [93, 94]. Ceci permet de limiter l'adsorption d'eau du composite et donc de limiter les risques de dégradation des fibres.

2.3.2 Traitements des fibres naturelles

Il existe plusieurs traitements permettant de modifier les fibres. Ces traitements permettent la diminution du caractère hydrophile des fibres naturelles dans le but de réduire leur capacité à absorber l'eau et par la même occasion prévenir la minéralisation des fibres.

Traitement alcalin

Des solutions d'hydroxyde de potassium et d'hydroxyde de sodium sont souvent utilisées afin de prétraiter les fibres naturelles et les rendre plus réactives aux traitements chimiques. En effet, ce traitement alcalin, connu aussi sous le nom de mercerisage, affecte les fibres naturelles en modifiant leur composition chimique par l'extraction des polysaccharides amorphes (hémicellulose, lignine et pectine) qui permet à la fois de diminuer le caractère hydrophile des fibres et limiter l'effet sur le temps de prise de la matrice cimentaire [11, 86].

Pulping

Il s'agit d'un procédé utilisé dans l'industrie du papier afin de dissoudre les composés extractibles et récupérer les produits lignocellulosiques. Ce procédé est réalisé soit par la méthode kraft soit par une méthode mécanique [77]. La méthode mécanique permet de récupérer un mélange lignocellulosique cellulose-hemicellulose-lignine. Cependant, la méthode kraft est une méthode chimique ayant recours à des hydrolyses alcalines et acides fortes permettant de récupérer uniquement de la cellulose. Ainsi, les fibres traitées par la méthode kraft possèdent un indice de cristallinité plus élevé. Ceci implique leur meilleure résistance face à la dégradation alcaline [95]. Néanmoins, ces deux procédés améliorent l'adhésion des fibres à la matrice cimentaire [85].

Silanisation

D'autres chercheurs suggèrent l'utilisation de silanes dans le but de réduire le caractère hydrophile des fibres [9, 96-98]. Les molécules de silanes sont des molécules avec un atome central de silicone lié à trois groupements alkoxy et un groupement alkyle. La silanisation est une réaction de type hydrolyse-condensation (Figure 2-14). Il faut d'abord hydrolyser le silane pour transformer ses fonctions alkoxy $-OR$ en fonction hydroxy $-OH$. Le composé ainsi formé est appelé silanol. Les silanols s'adsorbent ensuite sur la surface des fibres cellulosiques grâce à la formation de liaisons hydrogènes entre les fonctions $-OH$ des silanols et celles de la cellulose des fibres. Suite à un chauffage, il y aura condensation et les liaisons hydrogène se transforment en liaisons covalentes $-C-O-Si-$. Cependant, ces liaisons ne sont pas résistantes en milieu alcalin.

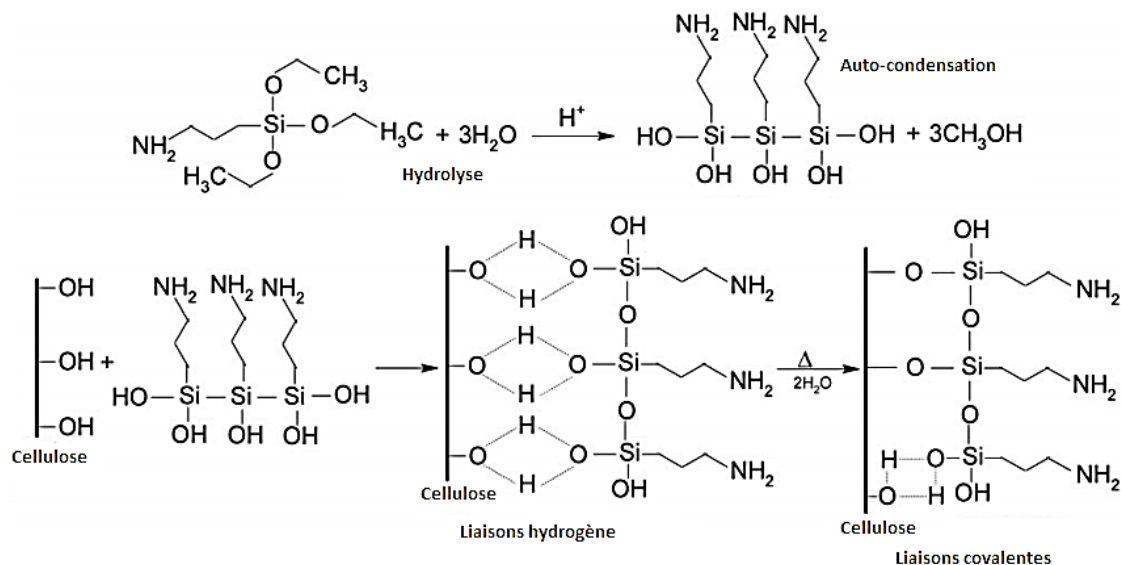


Figure 2-14 Exemple d'un mécanisme de silanisation des fibres cellulosiques par un aminosilane [99].

Hornification

L'hornification est un traitement physique qui consiste à appliquer des cycles répétés de mouillage et de séchage aux fibres. Ce cycle répété à plusieurs reprises engendre une répétition du phénomène retrait/gonflement de la fibre. Par conséquent, ceci amplifie le nombre de liaisons hydrogène entre les microfibrilles et réduit la capacité de rétention d'eau de la fibre [100]. Ainsi, l'objectif de ces traitements est de réduire la capacité des fibres à absorber l'eau ce qui limitera leur minéralisation et leur instabilité dimensionnelle [101-103]. Claramunt et *al.* ont montré dans leur étude que l'hornification des fibres permet d'améliorer les performances mécaniques et la durabilité des composites cimentaires [102].

Blanchiment (*bleaching*)

Le blanchiment des fibres cellulosiques correspond à un traitement utilisant un agent de blanchiment à base de chlore ou de peroxyde. Tonoli et al. [104] ont comparé les zones interfaciales obtenues entre deux types de fibres de pin (blanchies et brutes) avec une matrice cimentaire. Les fibres brutes se sont révélées moins susceptibles de subir une minéralisation car elles sont recouvertes d'une fine couche riche en lignine et autres extractifs hydrophobes permettant de limiter l'absorption en eau des fibres et d'agir comme barrière chimique et physique empêchant ainsi la pénétration des produits d'hydratation du ciment à l'intérieur des lumens. En effet, les fibres blanchies sont plus hydrophiles. Cette augmentation de la nature

hydrophile est due au blanchiment effectuée qui à la fois fragilise les fibres et extrait la lignine amorphe présente à la surface des fibres augmentant ainsi la perméabilité à l'eau des fibres.

2.4 Le revêtement des fibres naturelles au dioxyde de zirconium

Les propriétés fonctionnelles des oxydes sont intéressantes lorsque ces derniers sont sous la forme de film mince. Un film mince est défini comme étant une couche ayant une épaisseur comprise entre quelques nanomètres ou quelques micromètres. Le développement de couches minces permet la fabrication de nouveaux matériaux présentant des propriétés inaccessibles et différentes de celles du matériau massif. De plus, l'utilisation de cette céramique sous forme de couche mince constitue une solution contre l'emploi excessif de matériaux en permettant d'obtenir un matériau haute performance tout en économisant l'énergie nécessaire à sa production. Ces nouveaux matériaux jouent un rôle primordial dans le développement de nouvelles applications de la vie quotidienne [51].

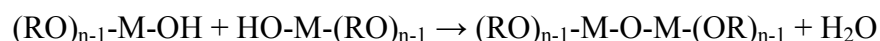
2.4.1 Méthode de préparation : méthode Sol-Gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (films minces, fibres, poudres). Cette diversité de mise en forme a rendu cette méthode très attractive dans plusieurs domaines (optique, électronique, biomatériaux etc.). L'utilisation étendue de cette méthode provient de ces nombreux avantages en dépit de quelques inconvénients. En effet, la méthode Sol-Gel présente l'avantage d'être une méthode douce puisqu'elle est effectuée à température ambiante ou modérée, et une méthode simple puisqu'elle ne nécessite pas de matériels coûteux et que sa cinétique de réaction est facilement contrôlée. De plus, lorsqu'elle est utilisée pour un revêtement de surface, cette méthode permet un dépôt uniforme d'un film mince dont l'épaisseur peut être contrôlée et dont la composition est pure, homogène et stable. Les seuls inconvénients de cette méthode sont le coût élevé des précurseurs. Cependant, étant donné que l'épaisseur du film déposé relève du nanomètre, une faible quantité de sol-gel suffit à recouvrir la surface d'un substrat tel qu'une fibre [51].

Le principe général de cette méthode repose sur la transformation en solide d'une solution de précurseurs en phase liquide par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. Le Sol consiste en une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide tandis que le Gel consiste en un réseau d'oxyde gonflé de solvant. La synthèse du Sol se fait d'abord à température ambiante par une réaction d'hydrolyse (1) en ajoutant de l'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoxydes de formule $M(OR)_n$, avec M un métal (Zr, Ti, Si etc.) et R un groupe organique alkyle C_nH_{n+1} . Lors de cette réaction d'hydrolyse, il y a conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy et la présence d'acide et de base jouent le rôle de catalyseur:



Le Sol se transforme ensuite en Gel suite à des réactions de condensation entre les fonctions hydroxyles de deux produits hydrolysés (2). Ces réactions de condensation forment des ponts M-O-M permettant la croissance des chaînes:



Le schéma de la Figure 2-15 résume les différentes étapes du processus de polymérisation sol-gel [105]:

- Initiation : Les monomères présents dans la solution s'hydrolysent et commencent à se condenser formant ainsi des unités polymérisés.
- Propagation : Lorsque ces unités polymérisées ont une taille suffisante pour former un « chemin » allant d'une extrémité à l'autre du récipient qui contient le sol. Il s'agit du point de gel.
- Évolution : La réaction de polymérisation se poursuit tant qu'il y a encore présence de monomères ou d'oligomères pouvant se condenser. Le gel durcit ensuite par des phénomènes de réticulation se produisant au sein du réseau. Il s'agit du vieillissement du gel. Ces réactions de réticulation entraînent par la suite la synérèse du gel c'est-à-dire le rétrécissement du gel par expulsion du solvant.
- Séchage : Le gel se densifie et forme un réseau d'oxyde.

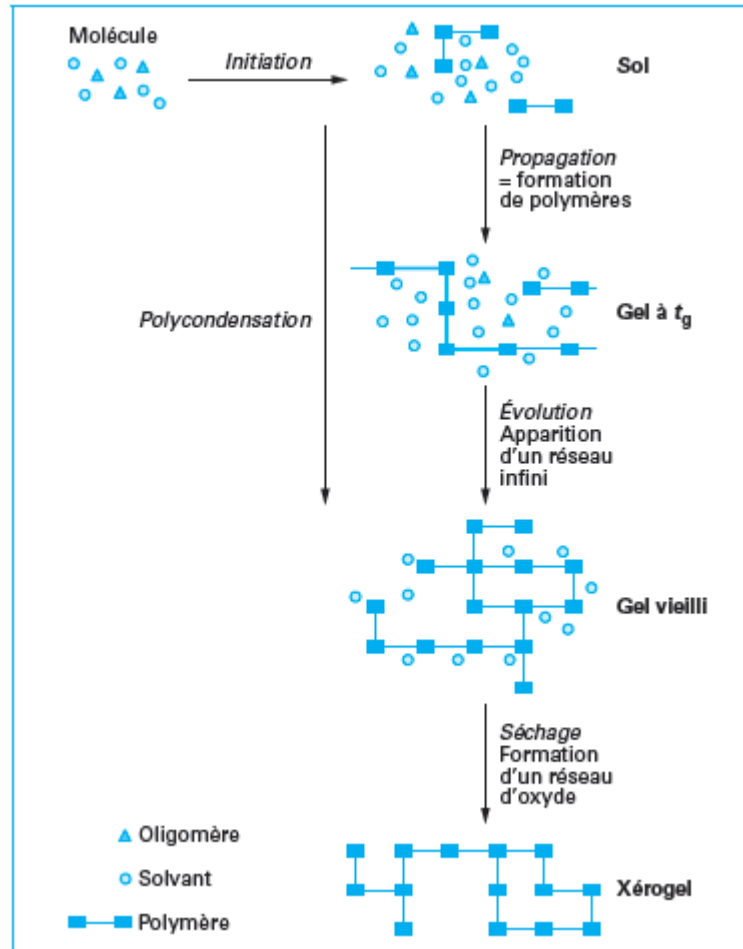


Figure 2-15 Description schématique du processus de polymérisation sol-gel [105].

2.4.2 Méthode de revêtement : le trempage-retrait

Plusieurs méthodes de revêtement en oxyde de métaux existent dont le trempage-retrait (*dip-coating*), le *spin-coating*, le *flow-coating*, le *roll-coating* et le *spray-coating*. Ces méthodes permettent toutes la formation d'un film mince sur une surface. Cependant, dans le cas des fibres de lin, uniquement le procédé de trempage-retrait est adapté à leur revêtement. En effet, les autres méthodes sont réservées aux échantillons plans. Le trempage-retrait consiste en l'immersion d'une fibre dans la solution contenant le Sol suivit d'un retrait à une vitesse de remontée prédéfinie sous des conditions de température et pression contrôlées. Les paramètres

influençant l'épaisseur du film sont la vitesse de remontée, la viscosité et la concentration du Sol.

2.4.3 Exemples de revêtement de fibres naturelles aux oxydes de métaux

Récemment, quelques études concernant le revêtement des fibres cellulosiques par des oxydes de métaux ont été réalisées. L'intérêt de l'utilisation de ces revêtements réside dans les propriétés des oxydes de métaux. Daoud et al [106], Uddin et al [107],[108] ainsi que Goutailler et al [109] ont recouvert la surface des fibres cellulosiques d'un film mince d'oxyde de titane (TiO_2) en utilisant une méthode sol-gel. L'activité photocatalytique du TiO_2 permet de protéger les fibres des irradiations UV et leur procure des propriétés autonettoyantes et antibactériennes. Une étude réalisée par Moafi et al [110] compare les activités photocatalytiques des revêtements en TiO_2 et en ZrO_2 sur des fibres naturelles. Ces revêtements ont également été effectués en suivant une méthode sol-gel. Les résultats obtenus ont montré la meilleure activité photocatalytique du revêtement en TiO_2 . Ceci est expliqué par la formation de particules plus petites et l'obtention d'une phase cristalline bien dispersée de type anatase à la surface des fibres. Il est aussi possible de combiner deux types d'oxyde de métal dans le but d'obtenir de meilleurs résultats. En effet, Yuranova et al [111] ont déposé une couche de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sur du tissu de coton en l'immergeant dans un mélange 50/50 en volume d'une solution colloïdale de TiO_2 et SiO_2 . Une autre étude réalisée par Li et al [112] évalue la durabilité de la performance d'un traitement antibactérien en nanoparticules d'oxydes de zinc (ZnO) sur des tissus de coton. Ce test de performance a été effectué dans trois milieux différents : alcalin, acide et salin. Les nanoparticules de ZnO se sont révélées résistantes aux milieux salin et alcalin mais non résistantes en milieu acide.

2.4.4 Les propriétés du dioxyde de zirconium

Le dioxyde de zirconium, aussi appelé zircone, est connu comme étant une céramique à très forte densité ce qui explique ses bonnes propriétés mécaniques. En effet, ces propriétés mécaniques sont similaires à celle de l'acier inoxydable : sa résistance à la traction peut aller jusqu'à 900-1200 MPa et sa résistance à la compression est environ de 2000 MPa [113].

De plus, la faible conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique relativement élevé de la zircone confèrent à cette céramique de bonnes propriétés thermiques intrinsèques. Ceci fait de ce matériau un candidat très intéressant pour son utilisation en tant que barrière thermique. Aussi, son activité photocatalytique lui confère des propriétés antibactériennes ainsi qu'un caractère variant hydrophile/super-hydrophobe. Ainsi, une couche mince en ZrO_2 peut trouver applications dans les capteurs, les revêtements conducteurs transparents, les catalyseurs, les revêtements d'isolation thermique, les couches super-hydrophobes etc. [51].

En outre, la zircone est connue comme étant une céramique chimiquement inerte, résistante aux attaques acide et basique ainsi que résistante à l'usure. [43-47]. Elle est utilisée dans les fibres de verre comme protection contre les alcalis lors de leur utilisation dans les matrices cimentaires. Ce type particulier de fibre de verre est connu commercialement sous la dénomination « fibres alcali-résistantes (AR) ».

Enfin, l'utilisation de nanoparticules de ZrO_2 dans les matrices cimentaires accélère la réaction d'hydratation du ciment [48, 49]. En effet, les nanoparticules de ZrO_2 , du fait de leur grande surface spécifique, agissent comme sites de nucléation et favorise la précipitation de produits hydratés.

CHAPITRE 3 EFFET D'UN REVÊTEMENT DE DIOXYDE DE ZIRCONIUM SUR LA MOUILLABILITÉ DES FIBRES DE LIN ET CARACTÉRISATION DE LEUR SURFACE

Auteurs et affiliation:

Lina Boulos : Étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Mohammadreza Foruzanmehr : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Arezki Tagnit-Hamou : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Said Elkoun : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

Mathieu Robert : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date d'acceptation : 3 février 2017

État de l'acceptation : Version finale publiée

Revue : Surface & Coatings Technology

Référence : Boulos, L., Foruzanmehr, M. R., Tagnit-Hamou, A., Elkoun, S., & Robert, M. (2017). Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method. *Surface and Coatings Technology*, 313, 407-416.

3.1 Résumé

Les fibres naturelles, pouvant être générées à partir de déchets agricoles, sont une ressource renouvelable abondante dans la nature. Leur faible coût, leur faible densité, leurs bonnes propriétés mécaniques et leurs bonnes caractéristiques d'isolation thermique et acoustique font de leur utilisation dans les composites un domaine émergeant en science des matériaux. Cependant, leur grande capacité à absorber l'eau, leur faible stabilité dimensionnelle et leur incompatibilité avec la plupart des matrices hydrophobes conduisent à certaines restrictions concernant leur utilisation. Afin de surmonter ce problème et d'améliorer leurs performances en tant que renfort dans les matériaux composites, un traitement chimique est nécessaire. Cette recherche se concentre sur la modification chimique de la surface des fibres de lin avec un film mince de dioxyde de zirconium (ZrO_2) et l'imprégnation du lumen avec des particules de ZrO_2 . L'analyse par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) a mis en évidence le revêtement efficace des fibres de lin au ZrO_2 . Le revêtement de la surface a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). L'imprégnation du lumen a été caractérisée par microscopie électronique à transmission (TEM). Des mesures d'absorption d'eau et d'angle de contact dynamique (DCA) ont été effectuées afin d'étudier la nature hydrophile des fibres modifiées. Les résultats montrent un effet significatif du traitement au ZrO_2 sur la diminution de l'hydrophilie des fibres de lin.

3.2 Abstract

Natural fibers, which can be generated from agricultural wastes, are a renewable resource abundantly available in nature. Their low cost, low density, good mechanical properties, and good thermal/sound insulation characteristics make their use in composites an emerging area in material science. However, their high capacity in absorbing water, their low dimensional stability, and their incompatibility with most hydrophobic matrices lead to some restrictions of their use. In order to overcome this issue and improve their performance as composite reinforcement, chemical treatment is needed. This research focuses on the chemical modification of the surface of the flax fibers with a thin film of zirconium dioxide (ZrO_2) and the impregnation of the lumen with ZrO_2 particles. Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

analysis provides evidence of the effective ZrO_2 -treatment of flax fibers. The coating of the surface was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The impregnation of the lumen was characterized with Transmission Electron Microscopy (TEM). Water absorption and Dynamic Contact Angle (DCA) measurements were carried out in order to study the hydrophilic nature of the modified fibers. Results show significant effect of ZrO_2 -treatment on the decrease of the hydrophilicity of flax fibers.

3.3 Introduction

Flax production is a large industry in Canada. In fact, with 872,500 tons of flaxseed produced only in 2014 [4], Canada is the largest producer of flaxseed in the world. However, flax is being cultivated for its seeds and the straws are considered residues of this production [114]. Therefore, using flax fibers as reinforcements in composites is a great opportunity for Canada to transform waste into innovative bio-products.

There is a growing interest in using natural fibers as reinforcements in composite materials. In fact, the use of such composites decreases the energy consumption and leads to lower environmental impact in comparison with synthetic or inorganic fiber reinforced composites [115]. Also, thanks to their low density, natural fibers, and especially flax fibers, present higher specific mechanical properties than glass fibers [116].

Despite their advantages, natural fibers have also some drawbacks. This is mainly due to their hydrophilic nature which leads to a poor compatibility with most hydrophobic polymeric matrices [117]. In other words, this leads to the formation of a weak interface between the fiber and the matrix [118]. Another disadvantage of using natural fibers as reinforcements is their high capacity in absorbing moisture which causes dimensional instabilities and early degradation [55]. This high level of water absorption in natural fibers is due to their composition, porous structure (microvoids) and mainly to the presence of a hollow lumen which creates a path for water to penetrate by capillarity [83, 119]. These drawbacks induce a detrimental effect on composites performance and result in a material having poor physical and mechanical properties [120-125]. Reducing natural fibers water uptake capacity is thus an important objective in order to preserve them against their own degradation and the

degradation of composites when they are used as reinforcements. Therefore, natural fibers need to be treated before being used in polymer matrices.

Different approaches have been investigated to modify the hydrophilic nature of cellulosic fibers such as surface modifications using water repellents (silane treatments [23], acetylation [24, 25], oil [26], wax [27] etc.) and physico-chemical treatments (corona, plasma, and laser treatments, γ -ray and UV irradiations) [96]. The main idea behind these treatments is to lower the hydrophilic nature of cellulosic fibers surface in order to optimize their adhesion to non-polar polymeric matrices. Although these methods proved to be efficient in making a superior interface between fibers and polymeric matrices [21], they are not able to prevent the loss of mechanical properties of cellulosic fibers reinforced composites. In fact, these surface modifications just reduce the rate of water uptake of the fibers by producing a hydrophobic surface, but they are unable to reduce the level of water absorption at saturation as a rise of the liquid through the fiber lumen can still occur [28, 29]. Therefore, in order to stop the rise of water driven by capillary pressure in natural fibers [126, 127], fibers surface must be homogeneously coated and lumen must be impregnated with a dense material.

Many researchers have tried to reduce water uptake by combining a surface modification of the fibers with an impregnation of the lumen with resins or wax. For instance, Feist et al. [128] studied the effectiveness of fibers surface modification using acetylation, lumen's impregnation with methyl methacrylate, and the combination of these two treatments. In this work, the combined treatment turned out to be the most effective as it could increase the durability of wood and reduce the rate of moisture absorption and thus the swelling. Nevertheless, such treatments are known not to last as water can penetrate at the interface of the cellulosic surface and resins or wax. This leads to the progressive removal of the hydrophobic treatment deposited on fibers cell walls [129, 130]. It is thus suggested to use water repellent agents which can bind chemically to cellulosic fibers, such as silanes [131, 132]. Silanization is widely used in industries as water repellents and coupling agents for improving the interface between natural fibers and polymeric matrices. Yet again, such treatments do not show long term performance as cellulose-O-Si-O- bonds are not stable towards hydrolysis [30-32]. Especially under acidic or alkaline conditions, chemical bond breakage between silanes and cellulose occurs readily as acids and bases are known to be

powerful catalysts for hydrolysis of siloxane bonds [30]. Therefore, there is a need to develop a new method to treat the fibers which can (1) bind chemically to cellulosic fibers and (2) be chemically inert in order to ensure the long-term performance of its efficiency.

Metallic oxides are of special interest in order to modify the surface and the interface of natural fibers [33]. These ceramics are often used in the textile industry in order to induce several new properties to yarns and fabrics such as antibacterial and self-cleaning properties [34-38], superhydrophobicity [39-41], UV radiation protection [42], and fire retardancy [133]. Zirconium dioxide, also called zirconia, is a dense material with good chemical inertness [43, 44]. It can on the one hand change the hydrophilicity of the fibers by interacting with the hydroxyl groups present on fibers surface and sequestering them from water molecules, and on the other hand fill up the lumen which prevents water absorption. Therefore, it seems to be a promising material for improving flax fibers durability.

Many methods have been developed in order to synthesize zirconia (i.e. sol-gel, precipitation, thermal decomposition and hydrothermal treatment). However, the sol-gel technique seems to be the most appropriate method for natural fibers application as it is a simple, economic and effective method to produce high quality coating at low temperatures. Moafi et al. used a sol-gel technique in order to coat wool fibers with ZrO_2 and study their self-cleaning properties [110]. Alongi et al. showed that a sol-gel treatment of cotton with ZrO_2 improves the thermal stability and flame retardancy of the fabric [134]. Other researchers used ZrO_2 based coatings in order to protect their substrate against alkaline environments [44, 45, 135]. However, to the best of our knowledge, no research has yet been conducted on the coating and the lumen's impregnation of flax fibers with zirconium dioxide and its effect on the hydrophilicity of flax fibers. Therefore, a comprehensive study on the zirconia modified flax fibers was conducted in this paper. Flax fibers were firstly pre-treated with acetone and an alkali solution, then treated with ZrO_2 using a sol-gel dip-coating method. The ZrO_2 -treatment was characterized using XPS, SAXS, SEM and TEM whereas the hydrophilic nature of the ZrO_2 -treated flax fibers was studied by means of contact angle and capillary rise measurements.

3.4 Experimental

3.4.1 Materials

The bundles of flax fibers (Figure 3-1) used in this study were supplied by Biolin Research Saskatoon, Canada and are referred to as “untreated”. Their diameter ranged from 80 to 180 μ m. All the chemical products used for the pre-treatment (i.e. acetone and sodium hydroxide) and the preparation of ZrO₂ Sol-Gel (i.e. isopropanol, zirconium propoxide, triethylamine, acetic acid) were purchased from Sigma-Aldrich.

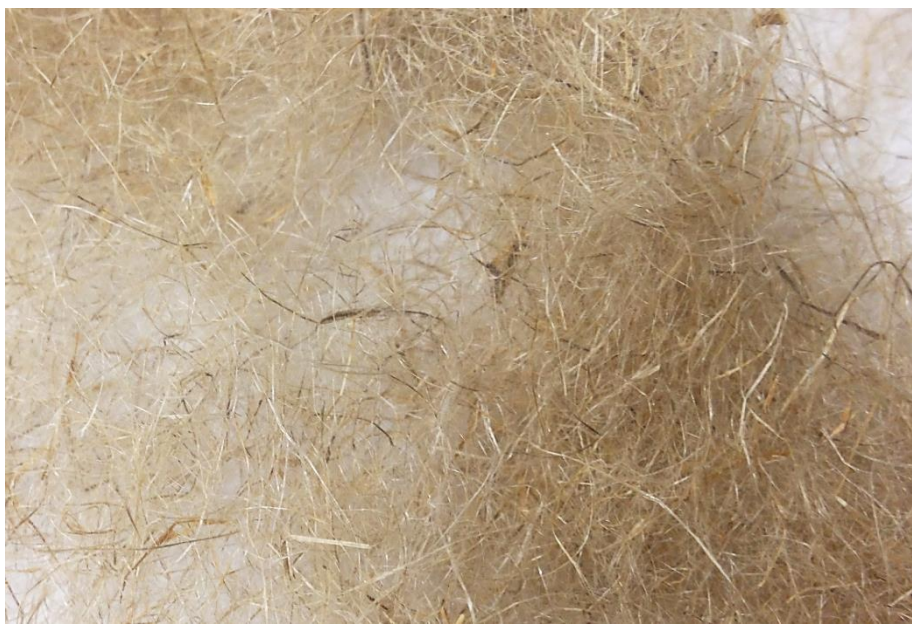


Figure 3-1 Flax fiber bundles supplied by Biolin Research Saskatoon, Canada.

3.4.2 Pre-treatment of flax fibers

The pre-treatment was performed in order to prepare flax fibers for being homogenously coated with ZrO₂. The method used was the one developed by Foruzanmehr et al. [50]. This method consisted in treating flax materials in boiling acetone under reflux for 45 min. The de-waxed flax materials were then subjected to an alkali treatment with a 5% aqueous sodium hydroxide solution for 40 min at ambient temperature, and rinsed thoroughly with distilled water until the rinsed water reached a neutral pH. Acetone was used here to remove extractives such as wax and oil from fibers' surface, whereas sodium hydroxide served to

create an outer fiber surface rich in cellulose by removing the first layer of components (i.e. pectin, lignin and hemicellulose) that covers cellulosic fibrils. These two consecutive treatments ensure the cellulose exposure on the surface of the fiber. This provides a better bonding between flax fibers and ZrO_2 Sol as the hydroxyl groups of the prepared Sol are directly exposed to the hydroxyl functions of cellulosic fibrils. Finally, the pre-treated flax fibers were oven-dried overnight at 65°C to remove molecules of water bounded to the fibers which can interfere when applying the Sol.

3.4.3 Treatment of flax fibers with ZrO_2

To prepare the Sol, 50 mL of isopropanol, 4.48 mL of zirconium propoxide, and 1.39 mL of triethylamine were added consecutively in a 250 mL triple neck flask under vigorous stirring. This was conducted under an inert atmosphere of argon purge. A mixture of 50 mL isopropanol, 120 μL of distilled water and 400 μL of acetic acid was prepared and then added to the first mixture contained in the balloon. After stirring the two mixtures together, the Sol aged overnight at room temperature.

The ZrO_2 treatment was conducted by immersing the pre-treated fibers into the Sol for 30 seconds. The ZrO_2 -treated fibers were then heated at 70°C for 1 hour followed by 5 min at 95°C in order to remove the solvents. This allows the formation of a thin film of zirconium dioxide on the surface of flax fibers. A 4 percent dry add-on in weight was measured on flax fibers after the sol-gel treatment.

3.4.4 Surface characterization

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS analyses were performed on untreated, pre-treated, and ZrO_2 -treated flax fibers in order to show the effect of each treatment on the surface chemistry of flax fibers. The ZrO_2 -treated fibers were previously washed overnight by Soxhlet extraction with isopropanol. A Kratos Axis Ultra spectrometer with a monochromatic Al $K\alpha$ source (10mA, 14kV) was used for the analyses. The survey scans were performed over an area of $300 \times 700 \mu\text{m}$ with a pass energy of 160 eV. Further, a pass energy of 20 eV was applied for the high-resolution analyses. The

charge correction was performed for all the spectra by setting C1s to 284.8 eV. The spectra were deconvoluted by CasaXPS software.

Small angle X-ray scattering (SAXS)

X-ray scattering measurements were performed on pre-treated and ZrO₂-treated flax fibers in order to prove the evidence of the effective ZrO₂-treatment of the flax fibers. This was carried out using a Bruker AXS Nanostar system equipped with a Microfocus copper anode with MONTAL OPTICS at 50 kV and 0.60 mA. The scattering intensities were collected with a VANTEC 2000 2D detector at a sample to detector distance of 108.600cm calibrated with a Silver Behenate standard. The measurement time was 1000s and the integrated 2θ range was 0.10 to 3.00 degrees.

Scanning electron microscopy (SEM)

The different conditions of flax fibers (untreated, pre-treated and ZrO₂-treated) were covered with Pd-Au and were observed using scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi S-3000N) with Secondary Electron (SE) to analyze the effect of each treatment on the morphology of fibers surface.

Transmission electron microscopy (TEM)

In order to investigate the impregnation of the lumen with ZrO₂, the ZrO₂-treated flax fibers were dehydrated in ethanol and ethylene oxide before being embedded in Spurr's low viscosity resin. Longitudinal sections of the fibers were cut at a thickness of 80nm with a diamond knife on an ultramicrotome. These sections were then examined on a copper grid with a Hitachi H-7500 transmission electron microscope at 80kV.

Atomic force microscopy (AFM)

The surface roughness of the untreated, pre-treated and ZrO₂-treated flax fibers was measured using atomic force microscopy (Veeco nanoscope IIIA) in a non-contact mode. Five samples were analyzed for each condition of flax fibers. Images were first flattened (third-order polynomial) to remove any fiber curvature. Measurements were then carried on five different 5 μ m x 5 μ m squares for each condition of flax fibers and an average value of the arithmetic mean roughness (Ra) was calculated. Further, an analysis was carried on 1 μ m x 1 μ m square specimens of pre-treated and ZrO₂-treated fibers in order to compare their topography.

3.4.5 Wetting analysis of flax fibers

Dynamic contact angle measurements (DCA)

The contact angle between a liquid and a solid surface can be measured through different methods (i.e. sessile drop method, the capillary rise method, the Washburn method, and the Wilhelmy method). However, the surface morphology of natural fibers is variable and irregular as it displays various defects. Moreover, its diameter varies along the length and a swelling of the fiber occurs when immersed in a liquid. For all the above reasons, Wilhelmy gravitational technique is the most appropriate method to measure the contact angle between water and fiber surfaces [136, 137]. This study was conducted on a tensiometer that provides the sensitivity required to measure contact angles on fibers (DCA-100F, First Ten Angstroms) (Figure 3-2). The fiber is connected to a microbalance having a resolution of $1\mu\text{g}$ and immersed in a test liquid. This method measures the weight of the meniscus surrounding the fiber. The contact angle is determined according to the equation (3.1) [138]:

$$F(h) = P \cdot \gamma \cdot \cos\theta - \rho \cdot A \cdot h \cdot g \quad (3.1)$$

Where F is the force needed to balance the fiber weight, P is the wetted perimeter of the fiber, γ is the surface tension of the liquid at the liquid/air interface, θ is the contact angle, ρ is the liquid density, A is the cross-section area, h is the immersion length of the fiber, and g is the acceleration due to gravity. The value of the contact angle is determined by linear extrapolation of the curve when the immersion length of the fiber is zero.

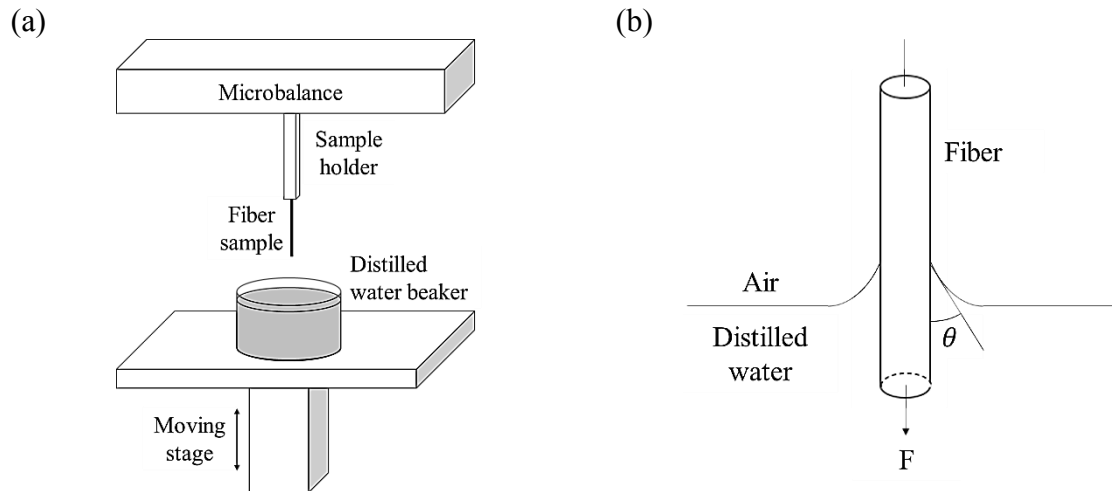


Figure 3-2 Schematic diagram of the DCA measurement setup (a), zoomed view of a fiber partially immersed in distilled water (b).

Contact angle measurements are performed on the different conditions of fibers (untreated, pre-treated and ZrO₂-treated) to study the effect of the treatments on the water wettability of flax fibers. These measurements are conducted by immersing fibers in distilled water. A selection of the fibers was previously carried out with an optical microscope so that the surface of the selected fibers was as smooth and uniform as possible (no defects, nodes, fibers duplication etc.). This was performed in order to make sure that fibers enter vertically in water hence avoiding artifacts on the curve. The diameter of the selected fibers was then measured with an optical microscope and image analysis software (Motic Images Plus 2.0). The immersion rate and length were of 0.1 mm/s and 3 mm, respectively.

A statistical analysis using a Z-test was performed to verify if the mean values of the contact angle of the different conditions of fiber are statistically different and thus can be compared. The different conditions of flax fibers were compared by calculating the Z-scores with the equation (3.2):

$$Z \text{ score} = \frac{A_i - A_j}{\sqrt{\frac{\sigma_i^2}{n_i} + \frac{\sigma_j^2}{n_j}}} \quad (3.2)$$

Where A_i is the mean value of the contact angle measured for flax fiber type i , σ_i the standard deviation calculated for this same type and n_i the number of tested fibers. For a confidence interval of 95%, as long as the Z-score is above 1.96, the P-value is below 0.05 and the mean values of the contact angles can be compared.

Capillary rise measurements

The water absorption was performed on the different conditions of flax fibers to characterize the effect of the treatments on the capillarity of flax fibers. This test was carried out on the same tensiometer used previously for the contact angle measurements (DCA-100F, First Ten Angstroms). The fiber is brought into contact with distilled water in such a way that it only touches the liquid's surface. This was conducted by setting a detection threshold of 0.1mg which corresponds to the moment when the balance detects a contact between the fiber and the liquid surface. This leads to the capillary rise of water into the lumen and other porosities of

the fiber. The mass of distilled water that rises into the fiber is monitored by the device's software as a function of time. Water absorption (WA) is determined by the equation (3.3):

$$WA = \frac{M_1}{M_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Where M_1 is the mass measured by the device which corresponds to the water absorbed by the fiber and M_0 is the initial mass of the fiber. The fibers tested were all 20 mm length.

3.5 Results and discussion

3.5.1 Surface characterization of flax fibers

Surface chemistry (XPS)

XPS was used to investigate the surface chemistry of flax fibers and to prove the effectiveness of both the pre-treatment and the ZrO_2 -treatment on flax fibers. This was carried out by identifying and quantifying the presence of the chemical bonds which characterize flax fibers components (such as cellulose, hemicelluloses, and lignin). The XPS spectra of C1s peaks, which were deconvoluted into four sub-peaks C1-C4, measured on untreated and pre-treated flax fibers are shown in Figure 3-3.a and Figure 3-3.b, respectively. C1, measured at 284.8 eV, corresponds to carbon-carbon or carbon-hydrogen single bonds (C-C/C-H). C2 is a carbon-oxygen single bond (C-O). Its bonding energy is 286.3 eV and it is attributed to the hydroxyl groups present on cellulose. C3 is a carbon-oxygen double bond (O-C-O/C=O) with a bonding energy of 287.8 eV. Finally, C4, measured at 288.8 eV, is a carbon involved in carboxylic or ester functions (O-C=O). Figure 3-3.c shows the XPS spectrum of Zr3d peaks (i.e. $Zr3d_{3/2}$ and $Zr3d_{5/2}$) measured on ZrO_2 -treated flax fibers. Moreover, Table 3-1 shows the relative atomic percentages of oxygen and carbon elements together with the oxygen-to-carbon atomic ratio (O/C) and the different binding energies and percentage atomic concentrations measured for C1s.

Table 3-1 Relative atomic percentages of oxygen and carbon, O/C ratio, and decomposition of C1s peaks obtained by XPS on untreated and pre-treated flax fibers

Fibers		Untreated	Pre-treated
O (%)		17.84	35.95
C (%)		77.54	61.66
O/C		0.23	0.58
C1s peaks	Binding energy (eV)	Atomic concentration (%)	
C1 (C-C/C-H)	284.8	53.47	22.71
C2 (C-O)	286.3	20.20	30.41
C3 (O-C-O/C=O)	287.8	6.09	10.97
C4 (O-C=O)	288.8	2.01	4.38

The XPS spectrum of the untreated flax fiber (Figure 3-3.a) shows a peak of higher intensity for C1 than for C2, C3 and C4. This high atomic concentration obtained for C1 (53.47%) as well as the low O/C ratio of 0.23 typically indicates the significant presence of hydrocarbons of fatty substances (i.e. wax, oil and lignin) on the surface of untreated flax fibers [138, 139]. After pre-treating flax fibers, the C1 atomic concentration saw a 58% drop in its initial value. On the contrary, the XPS spectrum (Figure 3-3.b) shows a higher proportion of C2 as its atomic concentration increased from 20.20 to 30.41%, thus raising the initial value by 50%. Similarly, higher proportions of C3 and C4 were obtained in the case of pre-treated flax fibers. Finally, as a consequence of the increase in oxygen concentration, the oxygen-to-carbon ratio increased from 0.23 to 0.58. This means that the amount of oxygen on fibers surface had more than doubled after the alkali treatment. This increase in the atomic concentration of oxygen together with the increase in C-O bonds proportion and the decrease of hydrocarbons bonding (i.e. C-C, C-H) are attributed to the removal of extractives and lignin which increases the exposure of the cellulosic fibrils on the surface of pre-treated flax fibers. XPS analyses were also performed on ZrO₂-treated fibers in order to confirm the presence of zirconium dioxide. Figure 3-3.c shows two peaks for the Zr3d line (i.e. Zr3d_{3/2} and Zr3d_{5/2}). The Zr3d_{5/2} peak at 182.3 eV characterizes the zirconium in ZrO₂ [140-142]. It is thus a thin film of ZrO₂ that covers the fiber surface homogeneously.

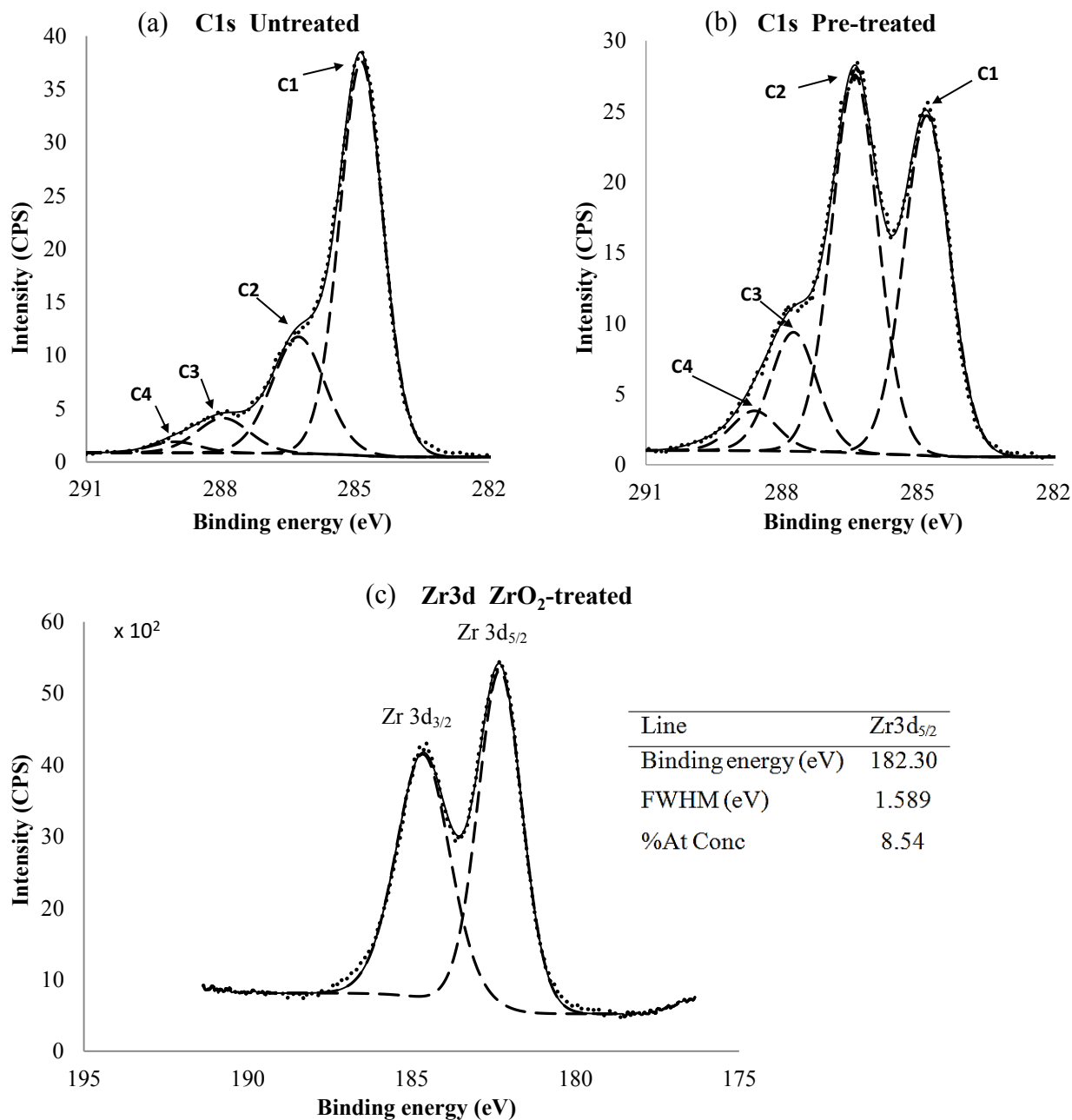


Figure 3-3 XPS spectra of C1s peaks (experimental points together with the fitted lines) measured on untreated (a) and pre-treated (b) flax fibers. XPS spectrum of Zr 3d peaks measured on ZrO₂-treated flax fibers (c).

Presence of ZrO₂ particles within flax fibers (SAXS)

The comparison of the 2D-SAXS patterns, obtained from pre-treated (Figure 3-4.a) and ZrO₂-treated (Figure 3-4.b) flax fibers, revealed that ZrO₂-treated flax fibers underwent an increase in the scattering. In fact, the number of counts for ZrO₂-treated flax fibers (1 491 327 counts) were 3 times higher than the one that was obtained for pre-treated flax fibers (444 089 counts).

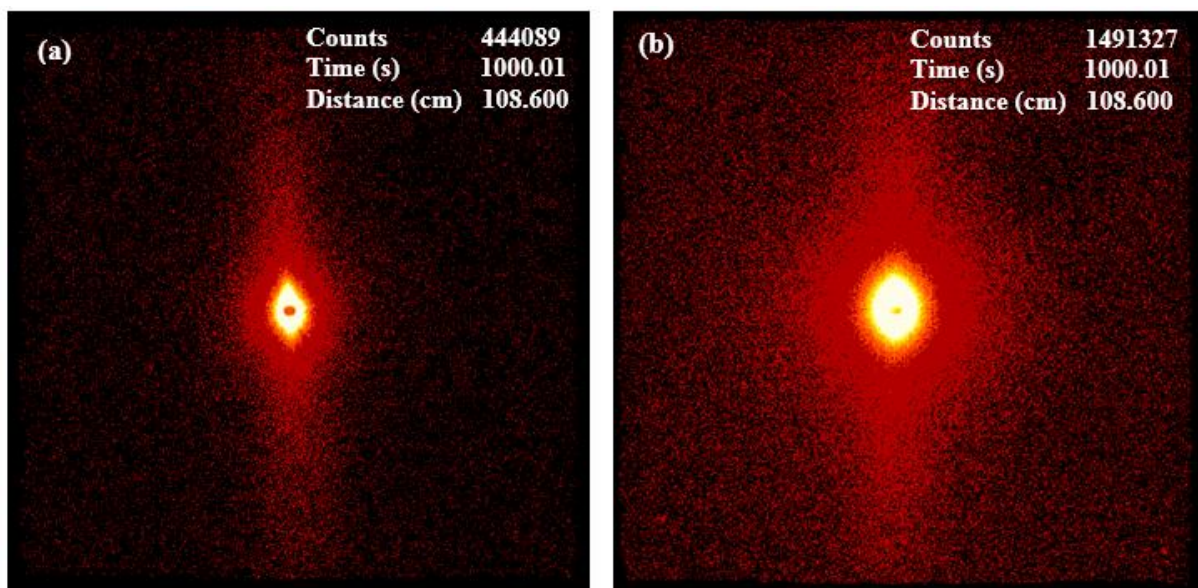


Figure 3-4 2D-SAXS patterns from a pre-treated flax fiber (a) and a ZrO₂-treated flax fiber (b) with the x-ray beam directed perpendicular to the fiber axis.

Furthermore, Figure 3-5 shows the experimental SAXS data collected from pre-treated and ZrO₂-treated flax fibers, plotted as $\log(I)=f(2\theta)$. The SAXS intensity distribution was greater for ZrO₂-treated flax fibers than for pre-treated flax fibers. The effect of the ZrO₂-treatment on the scattering was determined by subtracting the intensities of the pre-treated flax fibers from the intensities of the ZrO₂-treated flax fibers. The SAXS signal obtained from this subtraction (referred as “subtracted data” in Figure 3-5) show strong intensities which is due to the presence of ZrO₂ particles on the surface or inside the flax fiber.

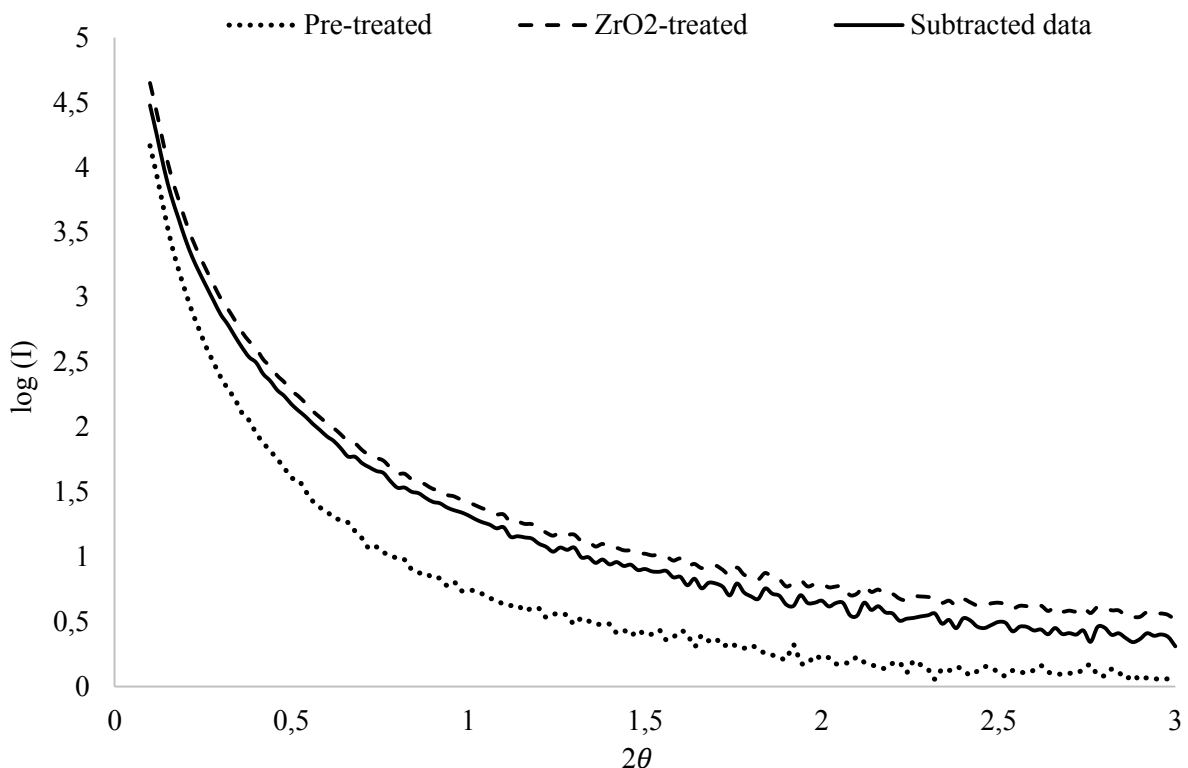


Figure 3-5 Small angle x-ray scattering profiles of pre-treated and ZrO₂-treated flax fibers as well as the subtracted curve which corresponds to the ZrO₂-treatment applied on pre-treated flax fibers.

Microscopic observations (SEM, TEM)

Scanning electron microscopy was performed on untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated flax fiber. The scanning electron micrograph of the untreated flax fiber (Figure 3-6.a) shows a flax fiber having a surface covered with a wax-like layer. However, the pre-treated flax fiber (Figure 3-6.b) displays a surface where no fat-like components are visible and where fibrils can be seen. These microscopic observations highlight the fact that pre-treating flax fibers alter their surface morphology by removing the extractives and exposing cellulosic fibrils. Figure 3-6.c shows the presence of a film covering homogenously the ZrO₂-treated flax fiber surface. A higher magnification of this surface (Figure 3-6.d) shows clearly the presence of a dense film covering the fiber. The cracks observed in the ZrO₂ film were due to the electron beam which led to the swelling of the fiber and consequently to the breakage of the coating.

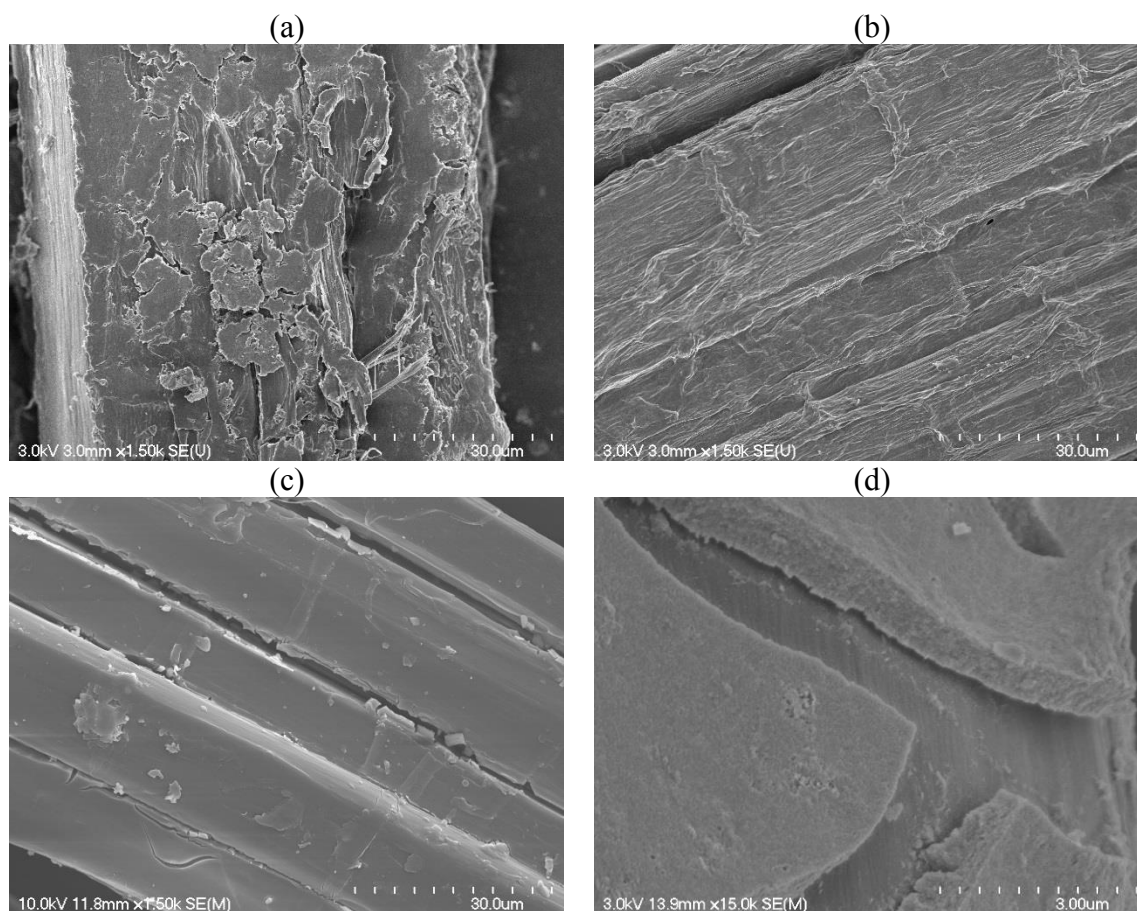


Figure 3-6 Scanning electron micrographs of an untreated flax fiber (a), a pre-treated flax fiber (b), a ZrO_2 -treated flax fiber (c), and a higher magnification of a ZrO_2 -treated flax fiber where a presence of a dense coating is observed (d).

Moreover, Figure 3-7 shows a transmission electron micrograph displaying the longitudinal section of a ZrO_2 -treated flax fiber. A presence of ZrO_2 particles can be seen both on the surface and inside of the flax fibers. This proves that the sol-gel dip-coating method can both coat the surface of flax fibers and impregnate their lumen with ZrO_2 particles.

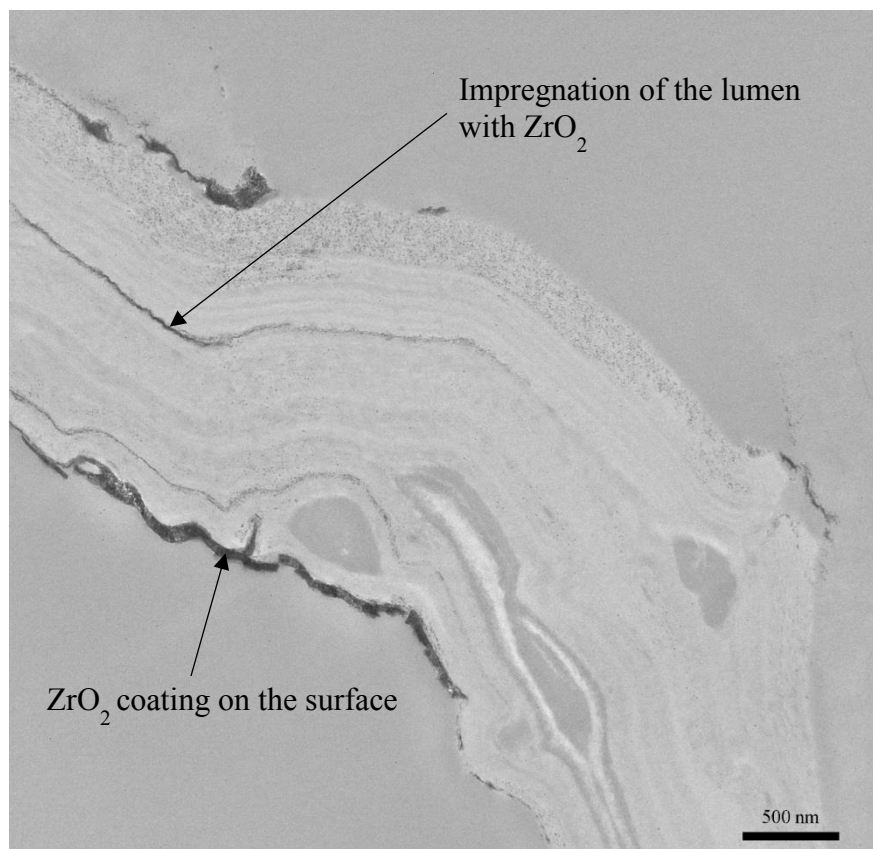


Figure 3-7 Transmission electron micrograph of a longitudinal section of a ZrO_2 -treated flax fiber where an impregnation of the lumen is visible.

Surface roughness and topography (AFM)

The surface roughness was measured using atomic force microscopy in order to study the effect of the pre-treatment and the ZrO_2 -treatment on flax fibers topography. Figure 3-8 and Table 3-2 show the representative three-dimensional AFM images and the average values of the surface roughness of the different conditions of fibers, respectively.

Table 3-2 Average values (n=5) of the surface roughness of the different conditions of flax fibers (untreated, pre-treated and ZrO_2 -treated). The standard deviations (SD) and the coefficients of variation (CV) are also calculated.

		Untreated	Pre-treated	ZrO_2 -treated
Surface roughness Ra	Average (nm)	21.7	8.8	13.3
	SD (nm)	2.5	2.4	4.4
	CV (%)	11.7	27.2	32.8

The surface roughness of the untreated fibers was measured to be 21.7nm, which is significantly rougher than what was obtained for pre-treated samples. In fact, the value obtained for pre-treated fibers (8.8nm) showed an approximately 60% lower value in comparison with that for untreated fibers. As observed with SEM, this 60% decrease in the surface roughness is due to the pre-treatment which removes extractives from fibers surface. On the contrary, the application of the ZrO₂ sol-gel-derived coating on pre-treated flax fibers increased by 51% the surface roughness of the fibers as the value increased from 8.8 to 13.3nm. The comparison of the three-dimensional AFM images of pre-treated (Figure 3-8.a) and ZrO₂-treated fibers (Figure 3-8.b) clearly shows a change in the topography which is the result of the addition of ZrO₂ particles on fibers surface.

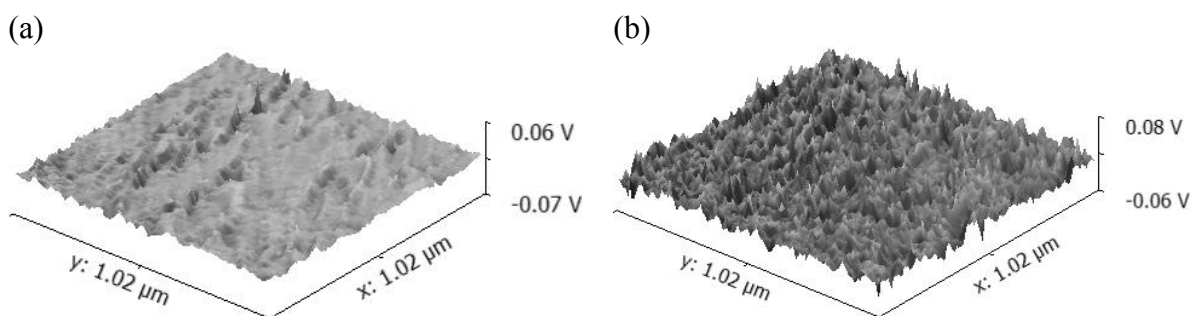


Figure 3-8 3D AFM images (1μm x 1μm) of a pre-treated flax fiber (a) and a ZrO₂-treated flax fiber (b).

3.5.2 Wetting analysis of flax fibers

The wettability of natural fibers is directly obtained from dynamic contact angle measurements using the Wilhelmy technique whereas capillarity rise is derived from water absorption measurements performed vertically on fibers.

Wettability of flax fibers by water

Contact angle measurements were performed on the different conditions of fibers (untreated, pre-treated and ZrO₂-treated) to study the effect of the treatments on the hydrophilic nature of flax fibers. Table 3-3 shows the average values of the contact angle measured on the different conditions of flax fibers. As all the P-values calculated were below 0.05, the averages obtained for each condition of fiber were statistically different and their comparisons were possible.

Table 3-3 Average values (n=10) of the contact angle of the different conditions of flax fibers (untreated, pre-treated and ZrO₂-treated). Standard deviations (SD), coefficients of variation (CV) are calculated and a statistical study is also performed.

		Untreated (X ₁)	Pre-treated (X ₂)	ZrO ₂ -treated (X ₃)
Contact angle	Average (°)	76.2	67.2	107.0
	SD (°)	11.4	5.1	15.0
	CV (%)	15	8	14
X₁ X₂	Z-score	2.3		
	P-value	< 0.05		
X₂ X₃	Z-score	7.9		
	P-value	< 0.05		
X₁ X₃	Z-score	5.2		
	P-value	< 0.05		

The pre-treatment of flax fibers caused an increase in their wettability as the value of the contact angle decreased from 76.2° for untreated flax fibers to 67.2° for pre-treated ones. This represents a decrease of 12% of the initial value. As shown by XPS, pre-treating flax fibers led to the exposure of cellulose by extracting wax, oil and lignin present on the surface. The pre-treated flax fiber surfaces are thus mainly covered with cellulose wherein hydroxyl functions are likely to bind to water molecules, thereby increasing the hydrophilic character of the surface [119]. This proves the good efficiency of the pre-treatment since an increase in the number of hydroxyl functions on the surface of flax fibers results in a better reaction between flax fibers and ZrO₂ Sol.

Further, a nearly 40% increase in the contact angle is observed after treating flax fibers with ZrO₂. In fact, the contact angle increased from 76.2° for the untreated fibers to 107° for those treated with ZrO₂. This is because of the dense ZrO₂ coating which prevented the interaction between water molecules and cellulosic fibers surface. Thereby, combining a pre-treatment and a ZrO₂ treatment helps reducing flax fiber's affinity with water. This even resulted in the creation of a hydrophobic flax fiber as the measured contact angle was superior to 90°.

Water capillary rise of flax fibers

According to Laplace equation (3.4), the contact angle plays an important role in capillary dynamics:

$$P_c = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{R} \quad (3.4)$$

Where P_c is the capillary pressure, γ the liquid surface tension, θ the contact angle between the liquid and the fiber, and R the capillary radius. Theoretically, for values of the contact angle below 90° , the capillary pressure is positive which implies a rise of the liquid through the fiber. On the contrary, if the contact angle is equal or above 90° , the capillary pressure is either zero or negative and no capillary action occurs. This theory can be applied to synthetic fibers as their structure and composition are homogenous. However, it cannot be applied to natural fibers as their structure is more complex and their composition not homogenous. In fact, a natural fiber is a composite itself and surface modifications performed to reduce its hydrophilicity are unable to entirely cover its components. Therefore, such treatments lead to a reduction of the rate of water uptake by creating a hydrophobic surface, but they are unable to reduce the water absorption at saturation.

Results of the water capillary rise in untreated, pre-treated and ZrO_2 -treated flax fibers are shown in Figure 3-9. The diffusion of water through the different fibers follows the kinetics of a Fickian diffusion process: linear at the beginning then it slows before reaching a saturation stage. Untreated flax fibers could absorb up to 135% of water by weight. Similar results were advanced by Céline et al. [143] and Symington et al. [144] as a water absorption of, respectively, 140% and 120% were measured on untreated flax fibers. Table 3-4 shows the amount of water absorbed at saturation and the coefficient of diffusion for the different types of fibers tested.

Table 3-4 Water capillary rise data for untreated, pre-treated and ZrO_2 -treated flax fibers

	Water absorption at saturation M_∞ (%)*		Water uptake rate (g/s ^{0.5})
	Average \pm SD	CV	
Untreated	135 \pm 19	14%	14
Pre-treated	142 \pm 14	10%	54
ZrO_2 -treated	21 \pm 5	24%	4

*Averages were obtained on 10 specimens and standard deviations, as well as coefficients of variation, were calculated for each type.

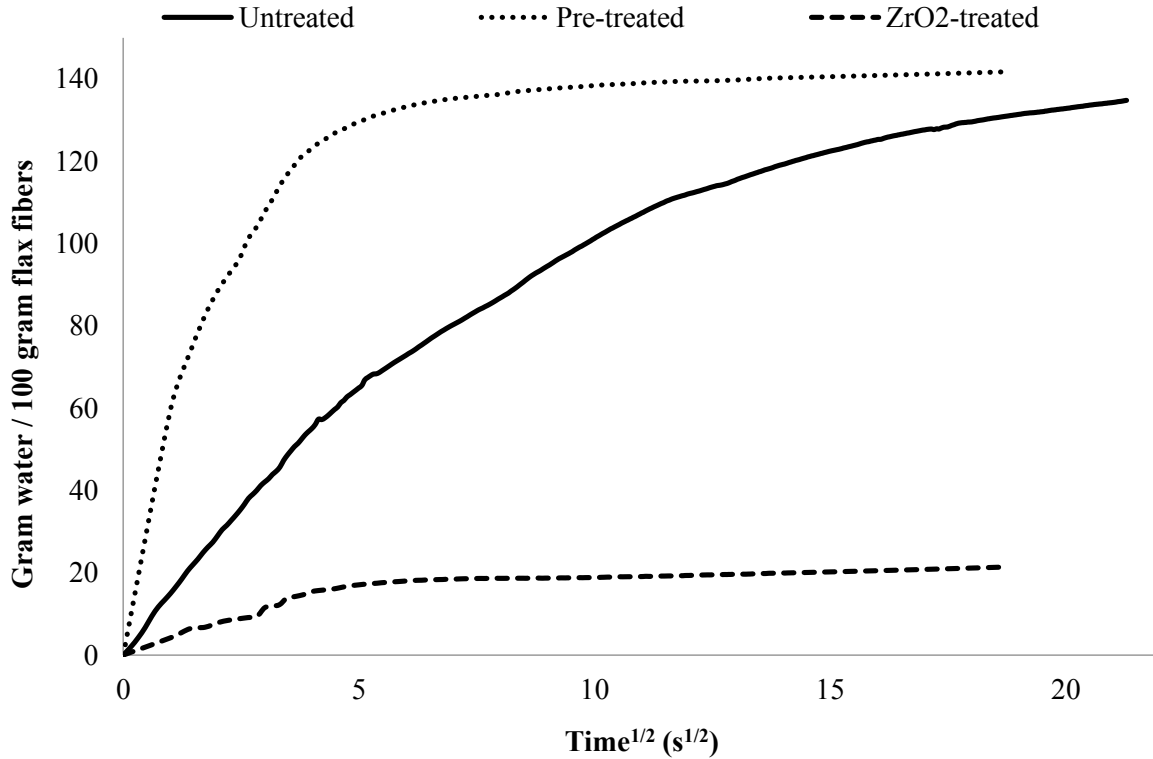


Figure 3-9 Water capillary rise of untreated, pre-treated and ZrO₂-treated flax fibers given as a percentage of weight of absorbed water vs square root of time.

The pre-treatment clearly enhanced the rate of water capillary rise in flax fibers and led to no changes in the water absorption at saturation. In fact, after performing a pre-treatment on flax fibers, the slope increased from 14 to 54 g/s^{0.5}. This increase in the rate of water uptake is due to the removal of wax, oil and lignin and the exposure of cellulose which make the surface more hydrophilic. According to Laplace equation (Eq 4), the variation of capillary rise in a fiber is influenced by its surface chemistry and its bulk structure. In other words, the capillary rise depends on the contact angle θ and the capillary radius R . This was in fact observed by Pejic et al. [145] after pre-treating fibers with a sodium hydroxide solution. The partial removal of non-cellulosic components created more pores in the fibers structure and increased both the rate of capillary rise and the level of water saturation [145].

However, in this study, no increase in the water absorption at saturation was observed after pre-treating flax fibers. This means that the performed pre-treatment did not alter the fibers

bulk structure because of its low concentration and short treatment duration. In contrast, it changed the fibers surface chemistry as it was demonstrated by SEM, XPS analyses and DCA measurements. This is consistent with the objectives of this study as the pre-treatment is performed only to treat the surface of flax fibers in order to expose cellulose without leading to major changes in the bulk structure.

Finally, ZrO₂-treated flax fibers showed a decrease in the rate of water uptake. This is due to the decrease of the water wettability of the zirconia modified flax fibers as it was noticed previously when measuring the contact angle. Furthermore, a saturation level of only 21% was obtained after treating flax fiber with ZrO₂ which is 6 times lower than what was obtained with untreated fibers. This decrease in the water absorption capability is explained by the fact that ZrO₂ nanoparticles filled up fibers lumen, hence preventing the rise of water through flax fibers. Treating flax fibers with ZrO₂ can thus decrease the hydrophilic nature of the fibers and limit their water uptake.

3.6 Conclusions

In this study, the flax fibers were pre-treated with acetone and sodium hydroxide, then treated with ZrO₂ using a sol-gel dip-coating process. These treatments led to some morphological and chemical changes in flax fibers:

- SEM performed on pre-treated flax fibers together with XPS and AFM analyses indicated the removal of the extractives from fibers surface and the exposure of cellulose.
- SAXS analyses provided evidence of the presence of ZrO₂ particles within flax fibers.
- SEM, XPS and AFM analyses performed on ZrO₂-treated flax fibers showed the effective coating of flax fibers with a dense film of ZrO₂.
- TEM revealed the impregnation of flax fibers lumen with ZrO₂ particles.

These modifications reported on pre-treated and ZrO₂-treated flax fibers led to changes in their water absorption behavior. The effect of these treatments on the hydrophilic nature of flax fibers was investigated through DCA and water capillary rise measurements:

- The pre-treatment caused the increase of the water wettability of flax fibers which consequently led to the increase of the rate of the water uptake. However, it caused no changes in the water absorption at saturation. This was explained by the fact that the pre-treatment performed in this study led to changes of the surface chemistry of the fibers without any changes in the bulk structure.
- As shown by the increase in the contact angle value and the decrease of the water absorption at saturation, the ZrO_2 -treatment led to the decrease of (1) the water wettability and (2) the water uptake capacity of flax fibers. The former is due to the creation of a hydrophobic surface when the flax fibers are covered with a dense film of ZrO_2 . The latter is explained by the impregnation of the lumen with ZrO_2 particles.

This study found that the combination of the pre-treatment of the flax fibers with ZrO_2 sol-gel dip-coating method reduced considerably the water uptake capacity of flax fibers.

CHAPITRE 4 EFFET D'UN REVÊTEMENT DE DIOXYDE DE ZIRCONIUM SUR LA DURABILITÉ DES FIBRES DE LIN EN MILIEU CIMENTAIRE

Auteurs et affiliation:

Lina Boulos : Étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Mohammadreza Foruzanmehr : Stagiaire postdoctoral, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Arezki Tagnit-Hamou : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Mathieu Robert : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date de soumission : 13 décembre 2017

Revue : Cement and Concrete Research

4.1 Résumé

La dégradation des fibres naturelles dans les matrices cimentaires due à l'hydrolyse alcaline et à la minéralisation est une préoccupation majeure dans le développement de composites cimentaires durables. Ces travaux visent à (1) étudier les phénomènes de dégradation des fibres de lin soumises à un vieillissement de 90 jours dans une pâte cimentaire et (2) étudier l'effet d'un revêtement de dioxyde de zirconium sur la durabilité des fibres de lin dans cette pâte cimentaire. La dégradation des fibres de lin a été évaluée en mesurant les variations de leurs propriétés mécaniques. Afin d'évaluer le degré de dégradation de chaque condition de fibres (fibres non traitées, prétraitées et traitées au ZrO_2), une analyse thermogravimétrique et une diffraction des rayons X ont été effectuées. La microscopie électronique à balayage et les analyses EDS ont été effectuées sur des fibres ayant été soumises à un vieillissement de 90 jours dans une pâte cimentaire. Les résultats montrent que les fibres de lin traitées au ZrO_2 sont moins dégradées que les fibres de lin non traitées et prétraitées.

4.2 Abstract

The degradation of natural fibers in cement paste due to alkali hydrolysis and mineralization is a main concern in the development of sustainable cementitious composites. This work aims to (1) study the degradation phenomena of flax fibers subjected to 90 days aging in cement paste and (2) investigate the effect of a zirconium dioxide coating on the durability of flax fibers in a cement paste. The degradation of flax fibers was evaluated by measuring the variations in their mechanical properties. In order to assess the degree of degradation in each condition (untreated, pre-treated, and ZrO_2 -treated fibers), thermogravimetric analysis and X-ray diffraction were performed. Scanning electron microscopy and EDS analyses were carried out on the specimens which were subjected to 90 days aging in cement paste. Results show that ZrO_2 -treated flax fibers encountered less degradation compared to untreated and pre-treated flax fibers.

4.3 Introduction

Concrete is the most widely used manufactured product on earth. Therefore, the concrete industry has a great impact on the environment and its high carbon dioxide emission

represents 5% of the worldwide man-made gas emissions [1]. Concrete is used for its high compressive strength. However, due to its low tensile strength and post-crack deformation, reinforcements are needed to overcome this drawback. The reinforcements conventionally used are mainly steel reinforced bars. However, steel and PP fibers are also used as well as glass and PVA fibers. These materials come from non-renewable resources and their production are expensive and highly energy consuming. Replacing these conventional reinforcements with more sustainable materials can be one good approach to ease the environmental impact of the construction industry. In fact, Pacheco-Torgal *et al.* emphasized on the fact that using residual materials allows to achieve a 30% decrease in the consumption of raw materials and leads to a more sustainable construction industry [3].

Canada is the largest flaxseed producer in the world. In the last decade, between 518,000 and 785,200 hectares were annually exploited for harvesting flaxseeds [4]. However, Canadian flax is mainly grown for its seeds and flax fibers are considered to be the waste products of this production despite their interesting mechanical properties. In fact, flax fibers have very promising specific mechanical properties due to their lower density compared to conventional fibers [146]. The use of flax fibers as reinforcement in cementitious composites is therefore a great opportunity to transform waste into innovative products.

The advantages of replacing synthetic and mineral fibers by natural fibers in cementitious composites lie in their renewable character, their availability, their reasonable cost and their lower impact on the environment [6, 7]. Therefore, promoting the use of natural fibers reinforced cementitious composites (NFRCC) paves the way for achieving a more sustainable construction. Moreover, NFRCCs display other advantages such as lower densities and improved thermal and acoustic insulations [8].

Despite all these advantages, many challenges arise concerning the use of cellulosic fibers in cementitious applications. In fact, cellulosic fibers suffer from many drawbacks such as a poor dispersion in cementitious matrices, a weak fiber-matrix interface [147], and the fact that their presence affects the cement setting time [9-12]. However, their main drawback is their low durability in cementitious matrices. In fact, ageing effects due to the alkali hydrolysis and the mineralization of natural fibers in cement paste may cause fibers degradation [15].

Two strategies exist in order to increase the durability of cellulosic fibers in cementitious matrices. The first strategy is to modify the composition of the cementitious matrix in a way that it reduces its alkalinity [16-19]. The second strategy focuses on the cellulosic fiber itself and it involves chemical or physical modification in order to increase its stability in cementitious matrices [20-22]. This study focused on the second strategy by coating flax fibers with a thin film of zirconium dioxide (ZrO_2), also named zirconia.

Zirconia is a ceramic known for its interesting chemical and physical properties, especially its alkali resistance and its high mechanical properties [45-47]. Zirconia has long been used as a protective coating to improve the alkali resistance of glass fibers used as reinforcement in cementitious matrices. This special type of zirconia-coated glass fiber is commercially known as alkali-resistant (AR) glass fiber. According to ASTM C1666, it shall feature a zirconia content of not less than 16% by mass to be suitable for use in concrete.

Researchers tried to apply this technology to other types of fibers. In their studies, Lipatov *et al.* found that an addition of less than 3.1 wt. % ZrO_2 increases the alkali resistance of basalt fibers by 37% [148, 149]. It is thus presumed that coating flax fibers with zirconia will protect them against alkali hydrolysis. Furthermore and as already mentioned, mineralization is another cause of fibers degradation in cementitious matrices. It is due to their hydrophilic nature and their porous structure which promote the permeation of the interstitial solution of the cementitious matrix. This results in a deposition of cement hydration products within fibers cell walls and leads to their deterioration.

A solution for that would be to impregnate flax fibers lumen and porosities with a dense and alkali-resistant material. The authors' previous study revealed that a sol-gel method combined with a dip-coating process could both homogeneously coat flax fibers surfaces and impregnate their lumen with ZrO_2 , which resulted in a significant decrease in the water uptake capacity of flax fibers [150]. However, no research has yet been conducted on the effect of this ZrO_2 -treatment on the durability of cellulosic fibers in a cementitious matrix.

Many researchers have studied the durability of NFRCCs by assessing their loss of mechanical properties over time with or without accelerated aging [22, 85, 151]. However, those methods are not relevant to investigate the degradation of natural fibers in cementitious matrices and to assess the effect of fibers treatment on their resistance against degradation. In fact, the loss of

mechanical properties of the NFRCCs is not only due to the degradation of the fibers, but also to the fiber/matrix interface, the cracking of the matrix, and mostly to the heterogeneous dispersion of the fibers in the matrix. Therefore, studying the durability of NFRCCs is not capable of confirming whether or not the treatments performed on natural fibers can improve their resistance against degradation. The solution for this issue is to measure and compare the mechanical properties of the natural fibers before and after subjecting them to the cementitious environment.

Some researchers studied the direct degradation of natural fibers in a NaOH solution or in a simulated cementitious environment [15, 77, 152]. However, these methods do not reflect the actual behavior over time of the fibers in cementitious matrices. A method allowing a proper study of natural fibers degradation was first proposed by Litherland [52] in 1981, then improved recently by Wei *et al.* [53]. The method consists in wrapping natural fibers by using a mesh before embedding them in the cementitious matrix. This was performed to make sure that the fiber and the cementitious matrix are in contact and that their separation occurs without any damage to the fibers.

This work aims to (1) study the degradation phenomena of flax fibers subjected to 90 days aging in cement paste and (2) investigate the effect of a zirconium dioxide coating on the durability of flax fibers in a cement paste. The flax fibers were exposed to cement paste for 1, 28, 60 and 90 days. In this paper, experiments were not carried out beyond 90 days. This was performed to focus on the degradation caused by the cementitious matrix alone (i.e. alkali degradation and mineralization). In fact, as noticed by Marceau *et al.*, beyond 90 days, the pH of the interstitial solution of the cementitious matrix drops to lower values where microbial growth is possible [153]. The degradation of the fibers was evaluated by measuring the variations in their mechanical properties. In order to assess the degree of degradation in each condition (untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated fibers), thermogravimetric analysis and X-ray diffraction were performed. Scanning electron microscopy and EDS analyses were carried out on the specimens which were subjected to 90 days aging in cement paste.

4.4 Experimental

4.4.1 Materials

Twisted flax yarns with a linear density of 126 tex were provided by Protec-Style Inc., Quebec, Canada. All the chemical components used for the pre-treatment and the preparation of the ZrO₂ Sol-Gel were purchased from Sigma-Aldrich Co. The cement used in this paper is a general use (GU) type provided by Colacem Canada. Its chemical and mineralogical compositions are shown in Table 4-1.

Table 4-1 Chemical and mineralogical compositions of the general use (GU) type cement provided by Colacem Canada

Chemical composition (%)			
CaO	62.6	K ₂ O	0.64
SiO ₂	20.1	Na ₂ O	0.16
Al ₂ O ₃	4.5	Free lime	1.2
Fe ₂ O ₃	3.0	Alkalis (Na ₂ O _{eq})	0.58
SO ₃	2.8	Insoluble residue	0.5
MgO	2.0		
Mineralogical composition (%)			
C ₃ S (tricalcium silicate)	50.5	C ₃ A (tricalcium aluminate)	7.0
C ₂ S (dicalcium silicate)	19.6	C ₄ AF (tetracalcium aluminoferrite)	9.0

4.4.2 Flax yarns treatments

The treatment of flax yarns involves a three-step procedure. First, flax yarns were washed with acetone (45 min, 60 °C) in order to remove the extractives present on fibers surface such as wax and oil. Then, an alkali treatment (40 min, 5% NaOH, room temperature) was performed to remove the components (i.e. pectin, lignin and hemicellulose) that cover cellulosic microfibrils. The flax yarns that were subjected to both acetone and alkali treatment are designated in this article as “pre-treated flax yarns”. Finally, by means of a sol-gel technique and a dip-coating process, the pre-treated flax yarns were dip-coated in a ZrO₂ sol-gel and were designated “ZrO₂-treated flax yarns”. These steps were detailed in the previous work [150].

4.4.3 Flax yarns embedment in cement paste

The method used to embed flax yarns in cement paste was the one developed by Wei et al. [53]. In this method, natural fibers were first wrapped inside a mesh before being embedded in cement paste. In order to simplify the procedure, a mesh made of polyester, which is known to be alkali-resistant, was used in this study instead of the wire mesh used by Wei et al. (Figure 4-1). This mitigates the problems concerning the corrosion of the wire mesh. Thirty yarns were prepared for each condition (untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated) and for each aging stage (1, 28, 60, and 90 days).



Figure 4-1 Section of a block of cement paste with flax yarns previously wrapped in a polyester mesh.

The cement paste was cast onto the mesh wrapping the fibers. The cement to water ratio (w/c) used in this study was 0.6. This ratio was chosen so that the obtained hydrated cement was porous enough to enhance the degradation effect of the alkali environment on flax yarns. The specimens were demolded after 24 hours and kept in a chamber of 99% relative humidity (RH) and at 25 °C for 28, 60, and 90 days.

4.4.4 Durability assessment

Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analyses were performed on untreated, pre-treated and ZrO₂-treated flax yarns with the purpose of determining the effect of these treatments on the durability of the fibers in cement paste. This is performed by comparing the rate of weight loss and the decomposition temperature of the different conditions. The analyses were run using a TA SDT Q600 (TA Instrument) under a nitrogen flow of 100 mL/min at a heating rate of 20 °C/min

from 50 °C to 550 °C. A sample of 5 ± 0.5 mg was used for each test. An average of three measurements was used for each condition. The DTG curves were calculated using TA Universal Analysis software (TA Instrument).

X-ray diffraction (XRD)

The crystal structure of the untreated, pre-treated and ZrO₂-treated flax yarns was characterized before and after being embedded in cement paste. The X-ray diffraction patterns of each condition were obtained in the equatorial directions using a Bruker APEX DUO X-ray diffractometer with Cu K α radiation source ($\lambda = 0.154$ nm), a detector placed on a goniometer scanning a $5\text{--}50^\circ$ 2θ range, and a voltage and a current set to 40 kV and 30 mA, respectively. The crystallinity index of each condition was calculated using the method of Segal [154] (4.1):

$$\text{Crystallinity index} = (1 - I_{\text{am}}/I_{200}) * 100 \quad (4.1)$$

where I_{200} is the peak intensity at $2\theta = 22.8^\circ$ which corresponds to the (200) lattice plane of cellulose I, and I_{am} is the minimum intensity between the (200) and (110) peaks ($2\theta = 18.9^\circ$) which corresponds to the amorphous material in cellulose.

Tensile test

The mechanical measurements were carried out on flax yarns using a Universal Testing System Z050 (Zwick/Roell, Germany) with a loading cell of 100 N and a gage length of 20 mm. The deformation rate was adjusted to 120 ± 5 % of the gage length per minute that is, 24 ± 1 mm/min. The ultimate tensile strength (UTS) and the elongation at break (ϵ_H) were given in, respectively, cN and % by the software TestExpert while running tensile tests with the ASTM D2256. The UTS was converted to Pascals by dividing the values obtained by the flax yarns cross-sectional area. The cross-sectional areas were measured according to the method used by Foruzanmehr et al.[50]. At least thirty yarns were tested for each condition (untreated, pre-treated and ZrO₂-treated) and each aging stage (1, 28, 60, and 90 days). All yarns were oven-dried before being tested.

Statistical analysis

A statistical analysis using the Z-test was performed to determine whether the mean values obtained for each condition of fibers are statistically different. The P-values calculated for all combinations of mean values were below 0.05 which confirms that their comparison is possible.

Scanning electron microscopy

The mineralization of the different conditions of flax yarns was investigated using SEM. Analyses were performed on specimens covered with Pd-Au on a Hitachi S-3000N under an accelerating voltage of 10 kV. The chemical composition was identified using energy dispersive spectrometry (EDS) on different spots in order to verify the presence of hydrated cement on the surface of the fax yarns.

4.5 Results and discussion

It is important to understand the natural fibers cell wall architecture in order to predict their degradation and the effect of the degradation on their mechanical properties. The cell wall of natural fibers is organized in three layers: (1) the middle lamella made of pectin, (2) the primary cell wall composed of poorly crystallized cellulose, hemicellulose and pectin, and (3) the secondary cell wall rich in highly crystalline cellulosic microfibrils helically coiled in an amorphous matrix of hemicellulose and lignin. The mechanical properties of natural fibers are governed by the secondary cell wall [155].

4.5.1 Evolution of the thermal stability

Thermogravimetric analysis was carried out to investigate the degradation caused by a cementitious matrix on the different conditions of flax fibers throughout 90 days of embedment in cement paste. Figure 4-2 depicts the derivative thermogravimetric (DTG) curves of the different conditions of flax fibers subjected to different aging stages in cement paste. Two distinct thermal degradations are observed on the DTG curves of the fibers: (1) a slight shoulder observed between 220 and 300°C which corresponds to the degradation of hemicellulose, and (2) a sharp peak observed between 300 and 400°C which corresponds to the degradation of cellulose. The depolymerization of hemicellulose starts first as it has an

amorphous structure, whereas cellulose is a semi-crystalline material with a percentage of crystallinity close to 80%. Furthermore, the peak observed around 400°C for the ZrO₂-treated fibers at 90 days embedment in cement paste might be due to the decomposition of Portlandite (Figure 4-2-c) [156].

The hemicellulose shoulder that was previously observed around 220-260°C on the pre-treated fibers embedded in cement paste for 28 days could no longer be identified at 60 and 90 days of age (Figure 4-2-b). This leads to the conclusion that the amount of hemicellulose contained in pre-treated flax fibers decreased after 60 and 90 days embedment in cement paste and became too small to generate a peak on the DTG curves. However, for untreated (Figure 4-2-a) and ZrO₂-treated fibers (Figure 4-2-c), this shoulder still exists up to 90 days of age. This indicates the significant presence of hemicellulose in these fibers which implies their better resistance against alkali hydrolysis.

The cellulose normally reaches its maximum rate of decomposition at around 370°C which is associated with the maximum DTG peak. This peak shifted to lower temperatures after subjecting flax fibers to cement paste. This indicates a decrease in the thermal stability of the cellulose contained in flax fibers subjected to cement paste. A lower decomposition temperature is related to a smaller degree of polymerization of cellulose. In fact, the shorter a cellulosic chain is, the smaller the number of glycosidic bond is, and the less energy it needs to decompose thermally. Furthermore, a widening of the DTG peak indicates an increase in the chain length (molecular weight) distribution. These two phenomena together suggest the cleavage of the cellulosic chains at the β 1,4-glycosidic linkage caused by the alkali pore solution of the cement paste. The major shift of the DTG peaks occurred after 1 day of embedment in cement paste. It is therefore inferred that cellulose underwent a major degradation during the first 24 hours of embedment in cement paste. This was observed for the three conditions (untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated flax fibers).

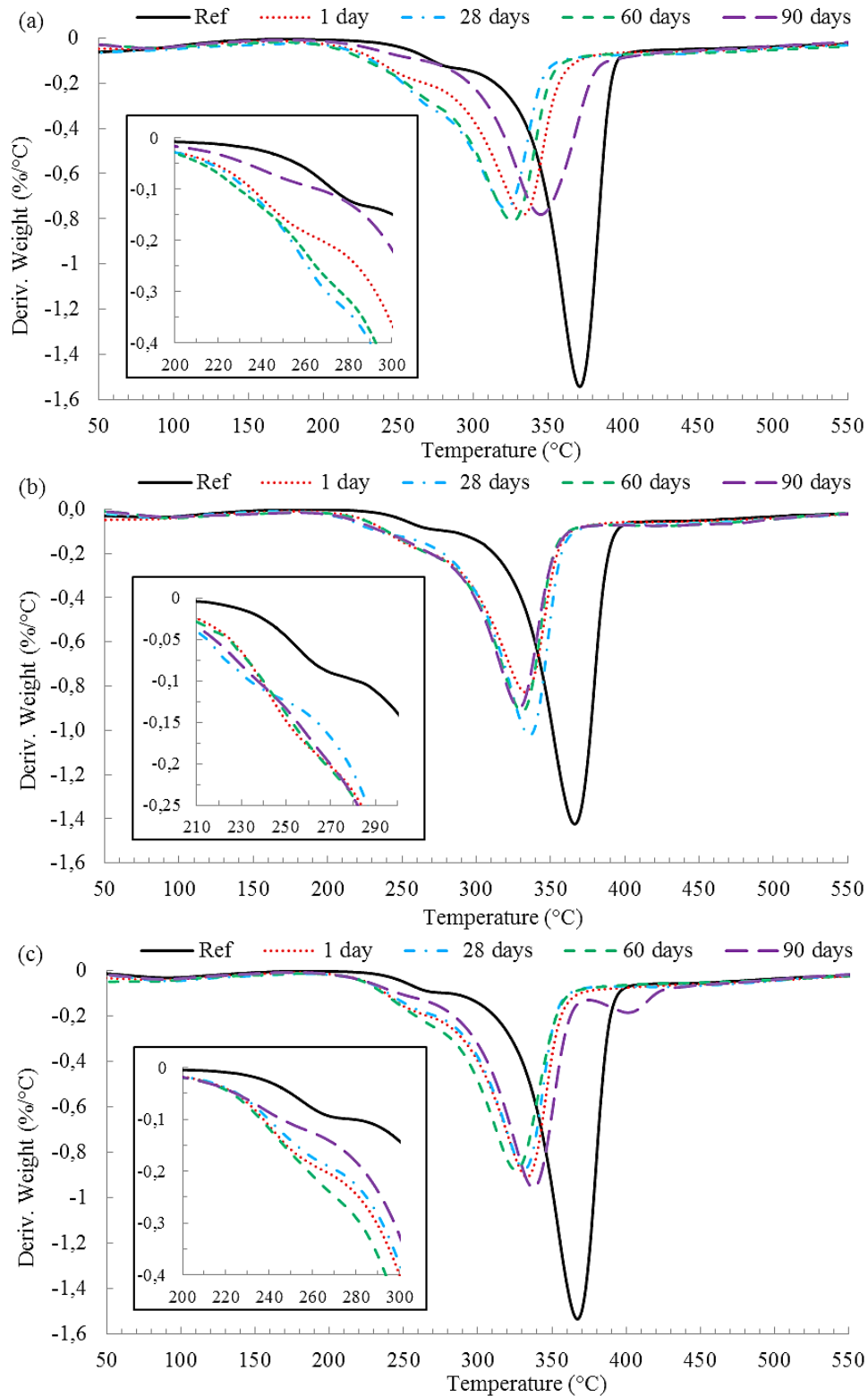


Figure 4-2 DTG curves of untreated (a), pre-treated (b), and ZrO₂-treated flax yarns (c) before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1 day, 28, 60, and 90 days).

Table 4-2 shows the temperature corresponding to the cellulose maximum decomposition rate for each condition of fibers and aging stage. A progressive shift to lower temperatures is observed in the DTG peaks of the pre-treated flax fibers after 28, 60 and 90 days embedment in cement paste. However, for untreated fibers, the DTG peak continued to shift to a further lower temperature at 28 days embedment in cement paste before shifting to higher temperatures at, consecutively, 60 and 90 days. The same trend was observed for ZrO₂-treated fibers, only the DTG peak continued to shift to a lower temperature at 60 days and moved to a higher temperature at 90 days. This shift in the cellulose DTG peak to higher temperatures observed for untreated and ZrO₂-treated fibers can be related to an increase in the crystallinity of the cellulosic chains. In fact, according to Morgado *et al.*, the intermolecular hydrogen bonds are stronger in crystalline domains than in amorphous ones [157]. However, in this particular case, a shift of the DTG peak towards higher temperatures can also be explained by the mineralization of the surface of the fibers. In fact, cementitious materials, having a low thermal conductivity, can lower the thermal degradation rate of flax fibers.

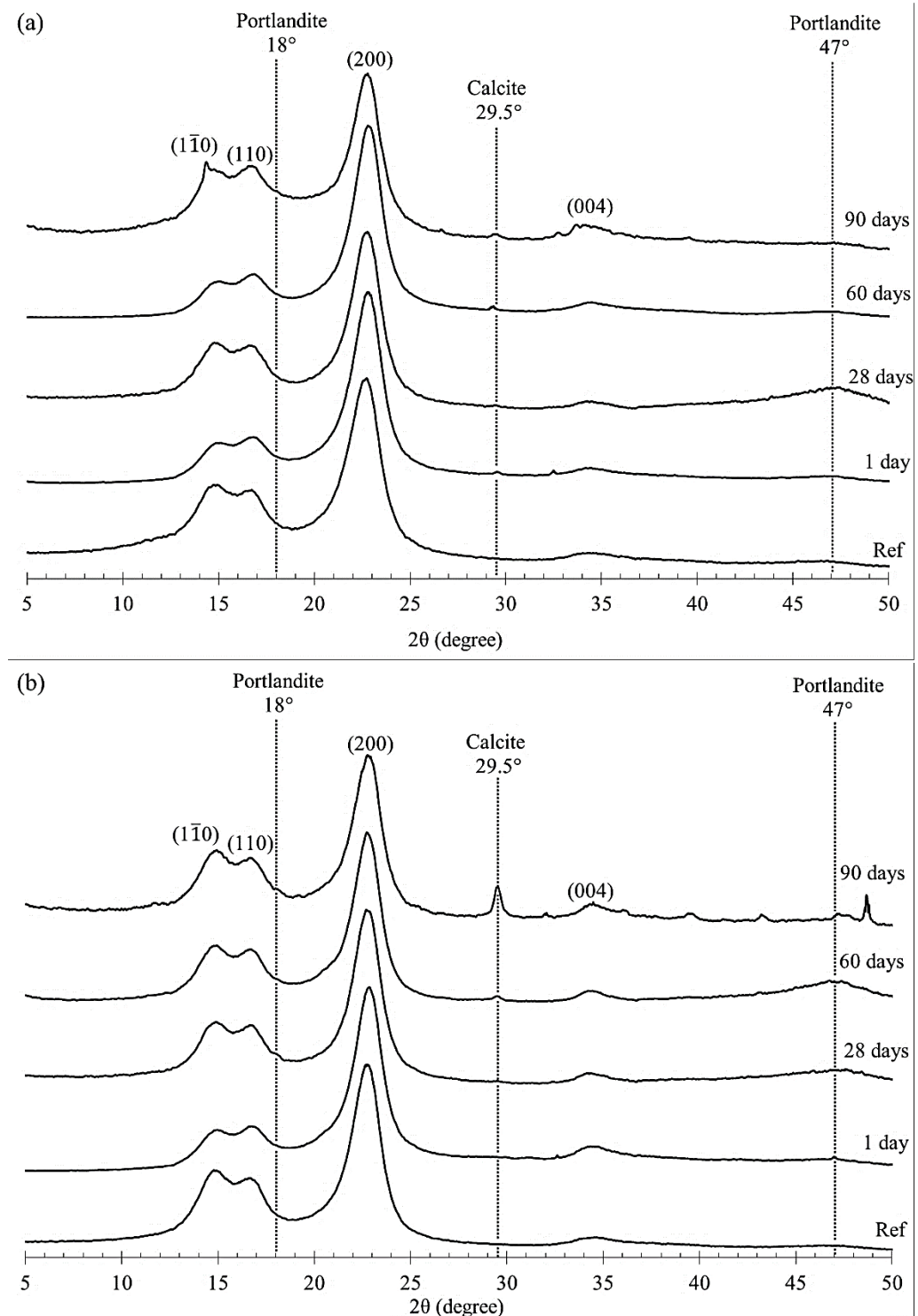
Table 4-2 DTG peaks temperature of cellulose for the different conditions of flax fibers.

	Ref	DTG peak temperature (°C)			
		1 day	28 days	60 days	90 days
Untreated	371	334	322	327	345
Pre-treated	366	334	335	331	329
ZrO ₂ -treated	368	334	331	326	338

4.5.2 Evolution of the crystallinity

The X-ray diffraction technique was employed to investigate the degradation of each condition of fiber (untreated, pre-treated and ZrO₂-treated), caused by alkali hydrolysis and mineralization, throughout 90 days of embedment in cement paste. Figure 4-3 shows the X-ray diffractograms of each condition of fiber and aging stage. The obtained diffraction patterns correspond to a semi-crystalline material since both amorphous broad halos and crystalline peaks are observed. All patterns exhibited a sharp peak at $2\theta = 22.8^\circ$ and three weaker peaks at 14.9° , 16.9° and 34.2° which are assigned to the (200), (1 $\bar{1}$ 0), (110), and (004) lattice planes

of cellulose I, respectively [24]. Moreover, small peaks attributed to cement hydration products were detected on the three conditions of flax fibers subjected to cement paste. The peak at $2\theta = 29.5^\circ$ is attributed to Calcite (CaCO_3), whereas the peak found at $2\theta = 47^\circ$ corresponds to Portlandite (Ca(OH)_2).



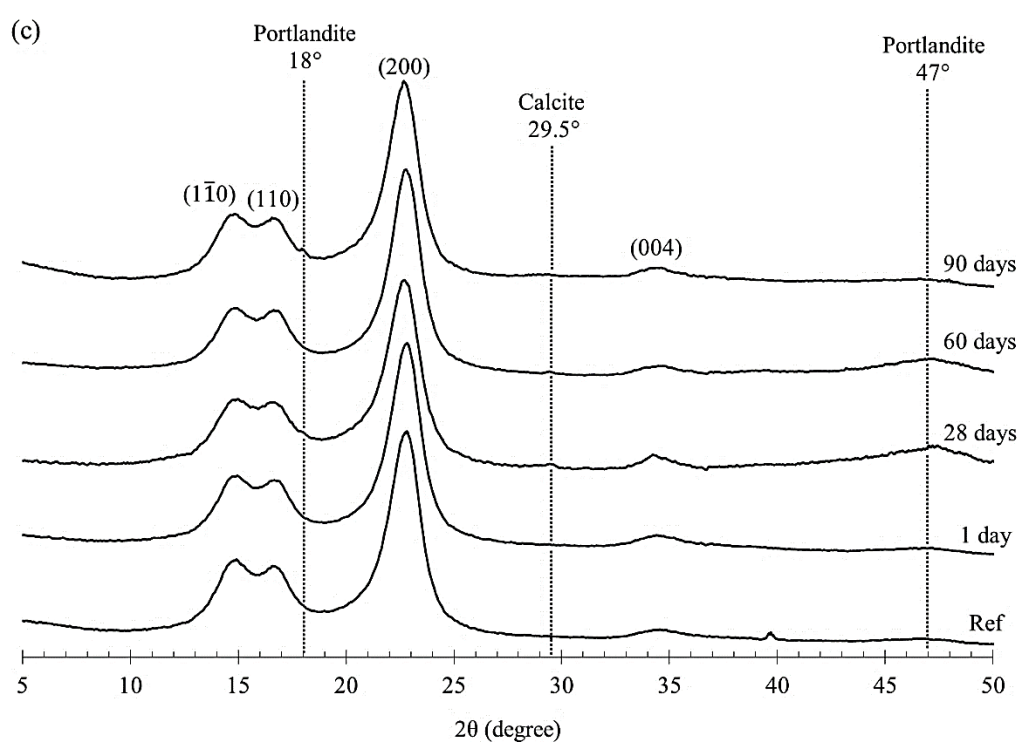


Figure 4-3 XRD patterns of untreated (a), pre-treated (b), and ZrO₂-treated flax yarns (c), before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1 day, 28, 60, and 90 days).

The crystallinity index of each condition of fiber was calculated using the Segal method. The results are summarized in Table 4-3. It should be noted that the crystallinity index is only used here as a comparison value rather than an absolute one.

Table 4-3 Crystallinity of the different conditions of flax fibers at different aging stages of the cement paste.

		Relative crystallinity (%)			
	Ref	1 day	28 days	60 days	90 days
Untreated	75.6	83.8	75.2	86.0	62.4
Pre-treated	80.4	83.2	78.4	78.2	73.9
ZrO ₂ -treated	80.1	80.6	70.9	81.5	78.6

An increase in the crystallinity index was obtained within the first 24 hours of embedment in cement paste. This implies the progressive removal of the amorphous components from flax fibers. In fact, the infiltration of the alkali pore solution of the cement paste into the fiber first dissolves the amorphous matrix (i.e. pectin, lignin, and hemicellulose) as it is more accessible. Moreover, and as concluded from the thermogravimetric analysis, an alkali hydrolysis of the

cellulosic chains occurred during the first 24 hours of embedment in cement paste which resulted in the dissolution of the amorphous domains of the cellulose. It is presumed that this alkali attack first occurred on the poorly crystallized cellulose present in the primary cell wall. This led to a 10.8%, 3.5%, and 0.6% increase in the crystallinity index after 1 day of embedment in cement paste for untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated fibers, respectively. Pre-treated and ZrO₂-treated fibers were subjected to a lesser removal of the amorphous part comparing with untreated fibers as they had already been pre-treated by an alkaline solution.

A decrease in the crystallinity index was subsequently obtained for untreated (-10.3%), pre-treated (-5.8%), and ZrO₂-treated fibers (-12%) on day 28. This lower crystallinity index suggests the further exposure of the cellulosic microfibrils to an alkali environment, which eventually led to the permeation of the alkali ions in the secondary cell wall rich in crystalline cellulose. The alkali ions diffused among the cellulosic microfibrils and broke the intermolecular hydrogen bonds responsible for the organized stacking of the cellulosic chains. This led to the swelling and the disorganization of the cellulosic chains stacking, which explains the temporary decrease in the crystallinity. It also explains the further shift to lower temperatures of the cellulose DTG peak that occurred within 28 days of embedment in cement paste.

An advanced stage of fibers mineralization occurred between the 28th and the 60th day of embedment in cement paste. In fact, the diffused mineral ions started to bind with molecules of water available in their surroundings to form cement hydration products. Moreover, the presence of adsorbed calcium ions on fiber surface led to a decrease in the osmotic pressure and the migration of the water entrapped between cellulosic microfibrils to fibers surface. All of this resulted in the drying of the area between the cellulosic microfibrils and consequently led to a recrystallization of the cellulosic microfibrils by the creation of a new hydrogen-bonding system. As a result, the crystallinity index rose back and reached a higher value. This is due to the plasticizing effect of water which promoted the mobility of the cellulosic chains, allowed their realignment, and increased the lateral order [158]. Finally, the significant decrease in the crystallinity index observed for untreated fibers between day 60 and day 90 (-22.4%) derived from the further mineralization of the fibers. In fact, this advanced

mineralization generated internal pressure which eventually disturbed the crystalline regions of the fibers.

Pre-treated fibers showed a different trend. In fact, a progressive and constant decrease in the crystallinity index is observed between day 1 and day 90. The mineralization of the pre-treated fibers is thus presumed to start earlier than the untreated fibers. This is due to the relatively lower content in polysaccharides of the pre-treated fibers. Indeed, polysaccharides contained in natural fibers are known to delay the setting time of cement matrix. Moreover, alkali hydrolysis was also expected to subject the pre-treated fibers to greater damages due to their higher capacity in absorbing water and their advanced state of cellulose exposure. This hence resulted in the advanced scission of the cellulosic chains which explains the constant decrease in the crystallinity index. This is in accordance with the progressive shift of the cellulose DTG peak to lower temperatures observed in Table 4-2 and Figure 4-2-b.

Although the crystallinity index of the ZrO_2 -treated fibers followed the same trend as the untreated fibers, it must be emphasized that, among the different conditions studied, ZrO_2 -treated fibers underwent a lower decrease in their crystallinity between day 60 and day 90. This is explained by the presence of ZrO_2 particles within fibers porosities and lumen, which restricted the permeation of mineral ions into cellulosic microfibrils and stopped the propagation of the mineralization, which prevented the disturbance of the crystalline regions of the fibers.

4.5.3 Evolution of the mechanical properties

Figure 4-4 shows the stress-strain behavior of untreated, pre-treated and ZrO_2 -treated flax yarns which were not embedded in cement paste. As reported by Charlet *et al.* [159] and Foruzanmehr *et al.* [160], the tensile stress-strain curve of an untreated flax fiber can be divided into three sections. These three sections reflect the mechanism governing the deformation of flax fibers subjected to tension. It starts with a linear section which corresponds to the fiber global loading (in this study 0-0.15% deformation). It is then followed by the alignment of the cellulosic microfibrils of the secondary cell wall along the tensile axis within the amorphous matrix. This re-arrangement results in a non-linear section also known as the elasto-visco-plastic deformation (0.15-1.5% deformation). Once the cellulosic

microfibrils alignment is completed, the last linear section corresponds to their elastic behavior [159, 160]. Fibers failure happens when most intermolecular bonds that exist between the cellulosic microfibrils break.

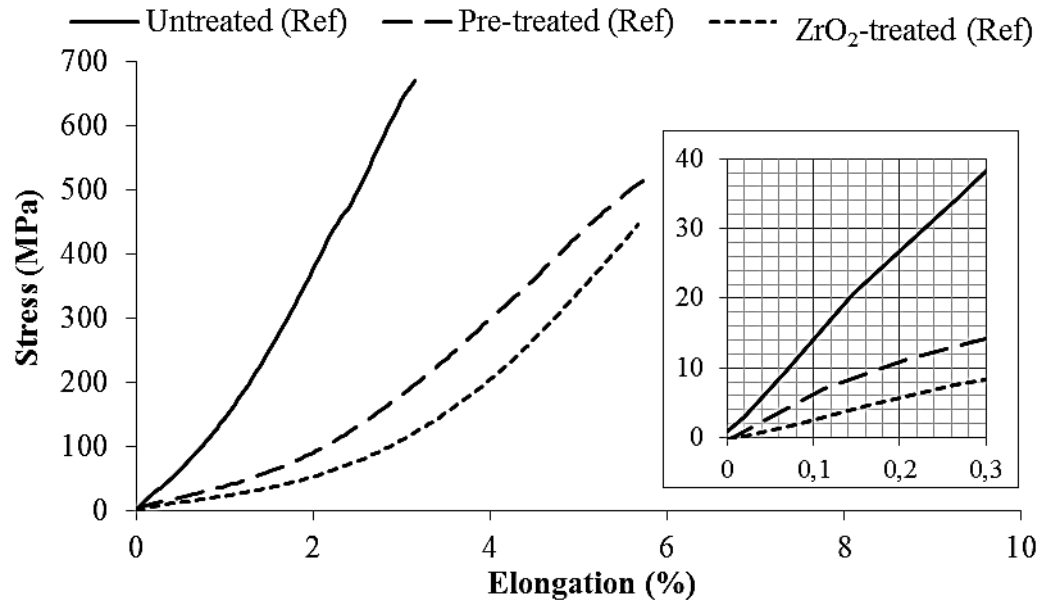


Figure 4-4 Typical curves of the stress-strain behavior of the untreated, pre-treated and ZrO₂-treated flax yarns before being subjected to aging in cement paste (Ref).

The pre-treatment performed on flax yarns leads to the removal of extractives (i.e. wax and oil) and the partial removal of amorphous components (pectin, hemicellulose, and lignin) [150]. This, in turn, leads to a greater freedom of the microfibrils and explains the stress-strain curve obtained for pre-treated yarns which shows a larger elasto-visco-plastic behavior and a greater elongation comparing to untreated yarns. However, the pre-treatment caused a decrease in the tensile strength. This is due to the degradation of few cellulosic chains and/or the presence of sodium ions between the fibrils which interferes with the intermolecular hydrogen bonds and reduces the inter-fibrillar cohesion, thus decreasing the fibers capacity to withstand external loads.

The ZrO₂-treated yarns exhibited a more distinct elasto-visco-plastic behavior than pre-treated yarns together with a decrease in the tensile strength. This is explained by the further removal of the amorphous components and the cellulosic microfibrils scission caused by the acidity of the sol-gel solution used for the treatment.

Figure 4-5 shows the stress-strain behavior of the three conditions of flax yarns subjected to different time of embedment in cement paste. Figure 4-5-a depicts the stress-strain behavior of

the untreated yarns throughout 90 days aging in cement paste. On the first day of embedment, untreated flax yarns show a widening in the elasto-visco-plastic section together with a decrease in the UTS. The former suggests the alkali hydrolysis of the amorphous matrix which led to an increase in the mobility of the cellulosic microfibrils. The latter implies the scission of the cellulosic microfibrils which explains the weaker capacity to withstand tensile loads. This is in agreement with the results obtained from the thermogravimetric and XRD analyses. After 28 and 60 days, a significant decrease in the UTS and the elongation at break is observed due to the further alkali attack on the cellulosic microfibrils. In addition to this, a reduction of the elasto-visco-plastic segment is noticed. This reflects the advanced stage of the fiber mineralization.

Unlike untreated, pre-treated yarns underwent a progressive increase in the stiffness and a decrease in the elongation at break and in the ultimate tensile strength after 24 hours (Figure 4-5-b). Moreover, the elasto-visco-plastic behavior of the pre-treated fibers disappears only after 1 day embedment in cement paste. This behavior is attributed to the mineralization of the fiber. In fact, mineralization restricts the movement of the microfibrils and thus restrains their re-orientation along the tensile axis. This both limits the elasto-visco-plastic behavior and increases the stiffness of the fiber. Moreover, the decrease in the microfibrils movement causes high stress concentration which leads to the decrease in the ultimate tensile strength of the mineralized fiber. As explained previously, this early mineralization of the pre-treated flax fibers is due to their higher capacity in absorbing water and their relatively poor content in polysaccharides [150].

Figure 4-5-c shows the stress-strain behavior of the ZrO_2 -treated flax yarns. A decrease in the UTS was observed after 1 day. This could be due to the presence of cracks in the ZrO_2 coating and/or the weak interface that exists between the ZrO_2 coating and the fibers surface which could not fully stop the attack of the alkali media. A method developed by Foruzanmehr et al. improved the interfacial adhesion of cellulosic fibrils to a TiO_2 coating [160]. It is thus presumed that combining this method to the ZrO_2 treatment would help improving the adhesion of the ZrO_2 coating on fibers surface and consequently enhance the fibers resistance against alkali hydrolysis. Furthermore, although the ZrO_2 coating did not ensure the yarns full protection against alkali hydrolysis, it did protect yarns from further degradation. In fact, as

shown in Figure 4-6, the pre-treated yarns retained 74.7% of their initial strength after 1 day of age, versus 90.5% for ZrO_2 -treated yarns. Similarly, ZrO_2 -treated yarns showed excellent strength retention (71.6%) after 28 days of embedment in cement paste as compared to untreated (44.1%) and pre-treated yarns (32.7%). In addition to this, after undergoing a loss of mechanical properties the first 28 days of embedment in cement paste, the UTS of ZrO_2 -treated yarns increased from 317 MPa on day 28 to 403 MPa and 425 MPa on days 60 and 90, respectively. This represents a cumulative increase of 34% in the UTS on day 90. Moreover, an attenuation of the elasto-visco-plastic behavior is observed in the stress-strain curves between 1 day and 60 days. The combination of these phenomena implies that a mineralization occurred on the surface of the fibers but not in fibers bulk structure (i.e. lumen, pores and voids) which resulted in the reinforcement of the ZrO_2 -treated yarns rather than their degradation. The ZrO_2 treatment performed on flax fibers could thus fill up their lumen and voids with ZrO_2 particles [150], which could stop the formation of cement hydrated products within the fiber. This supports the conclusion made from the thermogravimetric analyses where the cellulose DTG peak shifted to higher temperatures due to the mineralization of the fiber surface which acted as a thermal barrier. It also corroborates with the earlier results obtained from XRD analyses and the hypothesis that the ZrO_2 particles present within fibers porosities and lumen could prevent the mineralization to occur within the fiber.

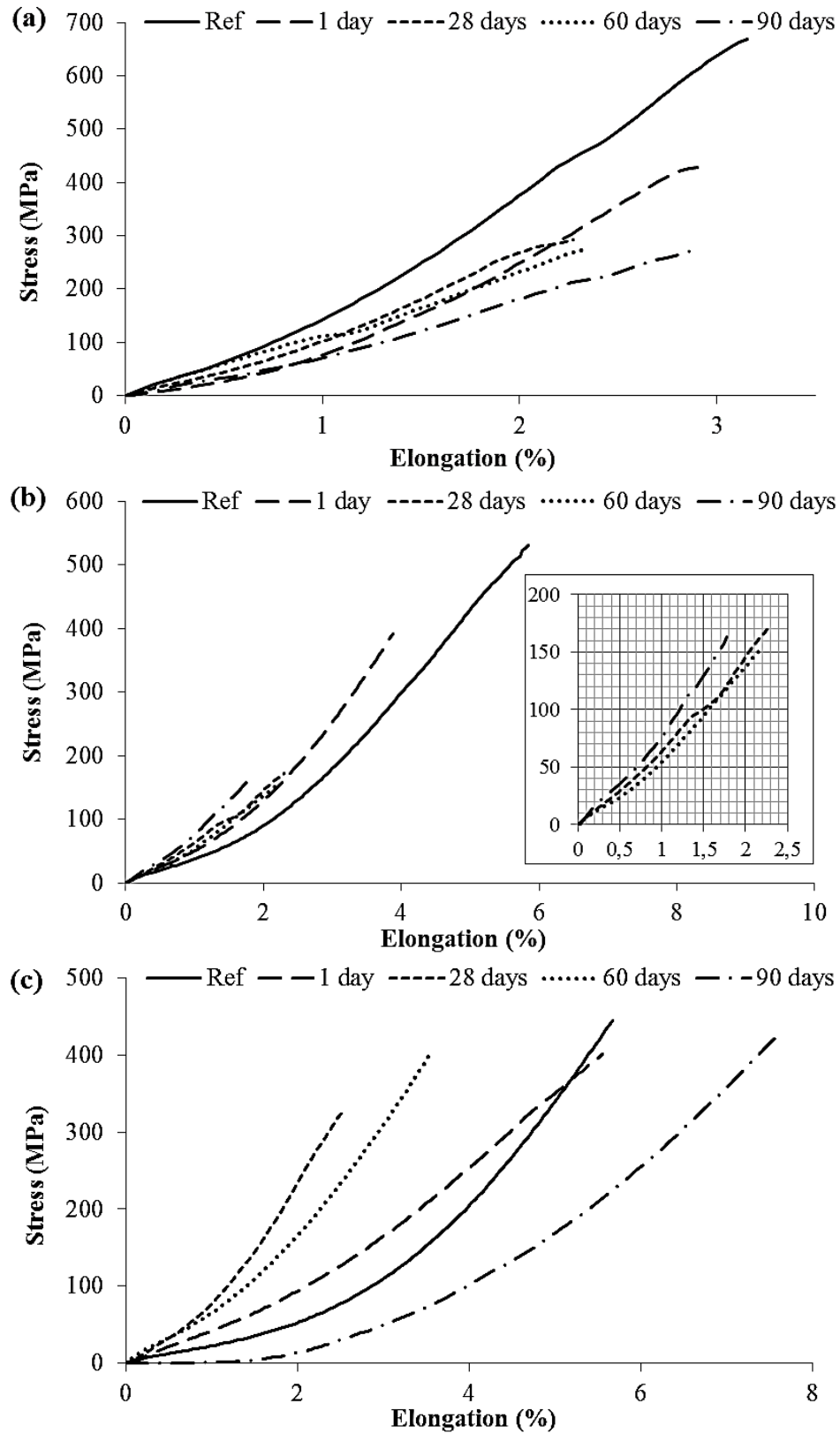


Figure 4-5 Comparison of typical stress-strain curves of untreated (a), pre-treated (b) and ZrO₂-treated flax yarns (c), before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1 day, 28, 60, and 90 days).

Furthermore, in both untreated and ZrO₂-treated conditions, the elongation at break rises back after a progressive decrease. In fact, for untreated yarns, a continuous decrease in the maximum elongation is observed within the first 28 days followed by an 83% increase on day 90, as the value started from 2.3 and reached 2.4 and 4.2 by 60 and 90 days, respectively. This tendency is more intense for the ZrO₂-treated yarns as the elongation values increased from 2.6 at 28 days to 3.5 and 7.8 after 60 and 90 days, respectively. This corresponds to a total increase of 200% in the elongation between the 28th and the 90th day. However, this increase in the elongation is accompanied with an 8% decrease in the UTS in the case of untreated yarns, while the UTS of the ZrO₂-treated yarns underwent a 34% increase. This can only be due to a change in the fiber structure. Based on the results obtained, mineralization affected both untreated and ZrO₂-treated flax yarns UTS in such a way that it degraded untreated yarns but reinforced ZrO₂-treated ones.

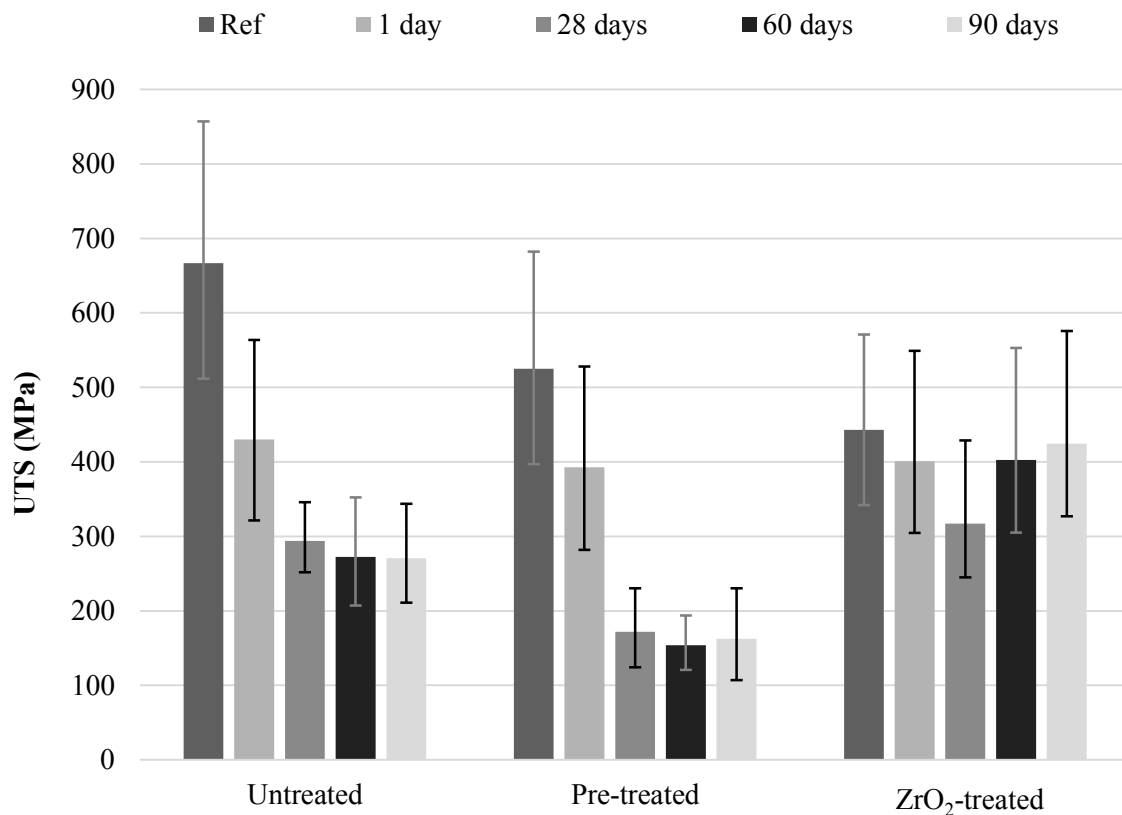
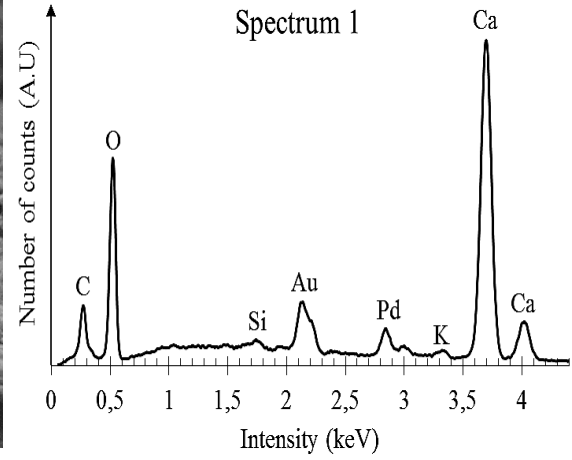
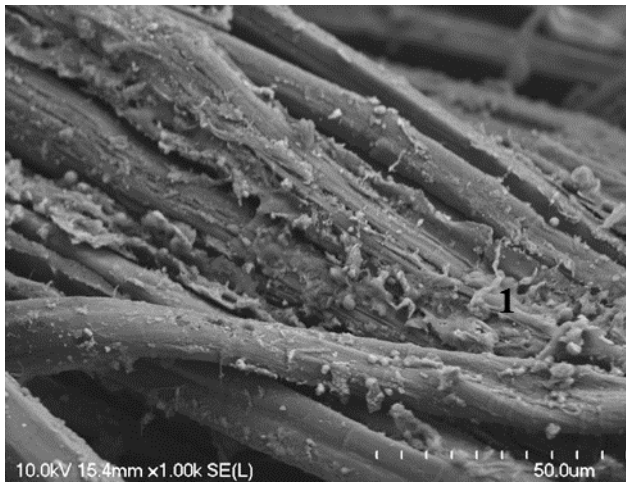


Figure 4-6 Histograms showing the ultimate tensile strength of the different conditions of flax yarns before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1, 28, 60, and 90 days).

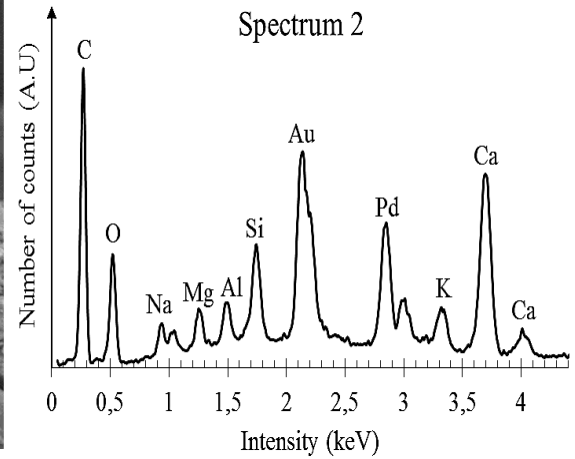
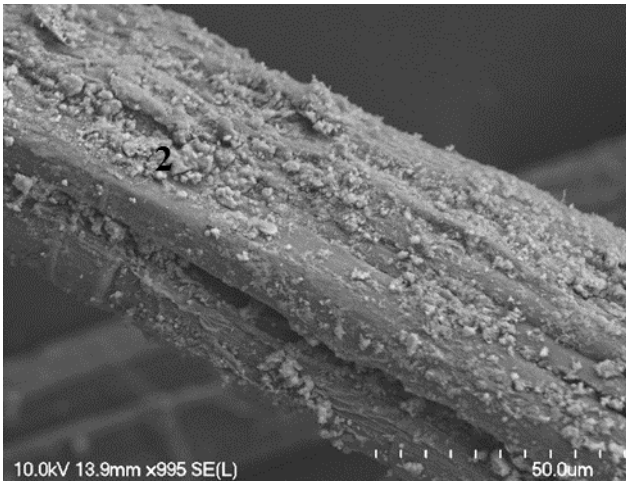
4.5.4 Morphological characteristics

Figure 4-7 shows scanning electron micrographs and EDS analyses of the different conditions of flax fibers after 90 days embedment in cement paste. The SEM of the untreated fibers, shown in Figure 4-7-a, exhibits defibrillated fibers covered with nodules like products. The EDS analysis performed on the untreated fibers identified these products as to be cement hydrated products rich in calcium. As shown by Sedan *et al.*, the presence of calcium nodules on untreated fibers is explained by the pectins contained in fibers which can react with calcium ions [11]. The SEM micrograph of the pre-treated fibers shows a bundle of fibers covered with cement hydration products rich not only in calcium but also in silicon (Figure 4-7-b). This hydration product formed on the pre-treated fibers surface corresponds thus to calcium silicate hydrate. The formation of ettringite on the surface of pre-treated fibers could originate from their greater hydrophilicity and thus their greater capacity in absorbing the cement paste pore solution rich in various minerals. Finally, Figure 4-7-c shows a bundle of ZrO_2 -treated flax fibers covered with a film rich in calcium and zirconium. This supports the previous results and the hypothesis that the mineralization of the ZrO_2 -treated fibers led to the formation of a layer rich in cement hydrated products on their surface which could reinforce fibers and which could lead to the increase in the UTS observed on days 60 and 90. It also explains the DTG peak observed around 400°C on day 90 (Figure 4-2-c) which is attributed to Portlandite.

(a)



(b)



(c)

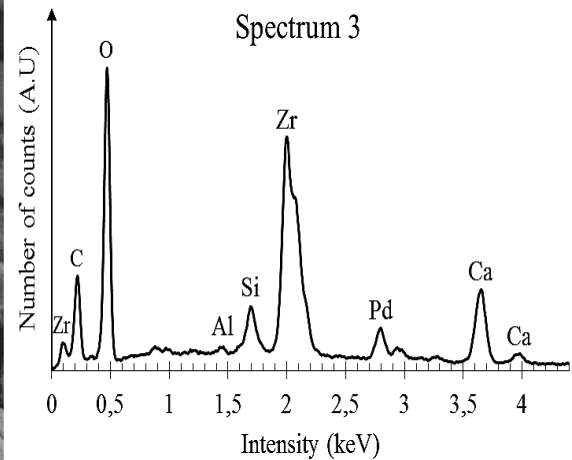
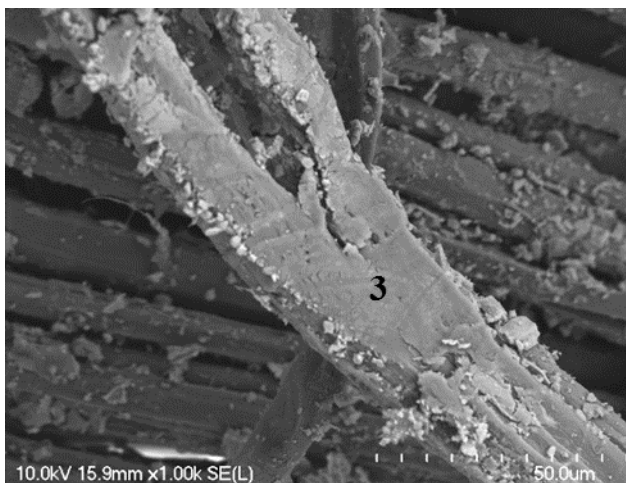


Figure 4-7 Scanning electron micrographs and EDS analyses of an untreated (a), pre-treated (b), and ZrO₂-treated flax yarn (c) after being subjected to 90 days aging in cement paste.

4.6 Conclusions

The purpose of this study was to investigate the mechanism of degradation of flax fibers subjected to cement paste throughout 90 days and to assess the effect of a zirconium dioxide coating on the durability of flax fibers in a cementitious matrix. The key findings emanating from this research concerning the chronological evolution of the fibers degradation can be summarized as follow:

- During the first 24 hours embedment in cement paste, the alkali cement paste pore solution infiltrated into the fiber and dissolved the amorphous matrix (i.e. pectin, lignin, and hemicellulose). It also hydrolyzed the poorly crystallized cellulose present in the primary cell wall. As a result, the cellulose DTG peak shifted to lower temperatures, the crystallinity index increased, and the UTS decreased.
- Between day 1 and day 28, the permeation of alkali ions reached the secondary cell wall where the crystalline cellulosic fibrils are. This led to the breakage of the intermolecular hydrogen bonds in the cellulose crystalline domains and, consequently, led to the swelling and the disorganization of the cellulosic chains stacking. This together with the diffusion of mineral ions led to the mineralization of fibers before even reaching the 28th day. The effect of the mineralization was noticeable on the stress-strain behavior of the three different conditions where an increase in the stiffness and a decrease in the elasto-visco-plastic region were observed.
- Between day 28 and day 60, further mineral ions adsorbed on fibers surface. This resulted in an increase in their concentration and led to a negative osmotic pressure, which took out the entrapped water within the swollen cellulosic microfibrils and brought it to the surface of the fibers. This allowed the drying of the area between the cellulosic microfibrils and the formation of new hydrogen bonds, which explains the rise in the crystallinity index.
- Between day 60 and day 90, the advanced mineralization generated internal pressure within fibers cell walls, which disturbed the crystalline regions of the fibers. As a result, a significant decrease in the crystallinity index occurred.
- Unlike untreated and ZrO₂-treated flax fibers, the mineralization of the pre-treated fibers started earlier. In fact, the mineralization of the pre-treated fibers started within

the first 24 hours of embedment in cement paste. This was due to the removal of extractives and polysaccharides which are normally responsible for the delay in the setting time of cement paste. In addition, this removal increased the hydrophilicity of the fibers, which facilitated the infiltration of the cement paste pore solution inside the fiber. This resulted in the rapid permeation of mineral ions and led to the early mineralization of the pre-treated fibers.

- ZrO_2 -treated yarns underwent a 28.4% loss in their UTS within the 28 first days of embedment in cement paste. This could be due to the presence of cracks in the ZrO_2 coating and/or the weak interphase between the ZrO_2 coating and the fibers surface which could not fully stop the attack of the alkali media.
- A ZrO_2 treatment of the flax fibers did improve their durability in a cementitious matrix. In fact, after subjecting fibers to 90 days embedment in cement paste, untreated and pre-treated flax yarns were found to only retain 41% and 31% of their initial strength, respectively, while ZrO_2 -treated yarns retained 96% of their initial strength. This is explained by the formation of the ZrO_2 coating on flax fibers and the impregnation of their lumen and porosities with ZrO_2 particles that could stop the formation of cement hydrated products within the fiber. Nevertheless, although mineralization did occur on ZrO_2 -treated fibers surface, it reinforced the yarns by healing the defects and blunting the micro-cracks on the ZrO_2 coating.

This study showed that a coating of zirconium dioxide is an easy, direct and effective method for improving the durability of natural cellulosic materials in cementitious composites.

CHAPITRE 5 ÉVOLUTION DE LA ZONE DE TRANSITION INTERFACIALE ET DU MÉCANISME DE DÉGRADATION DE COMPOSITES CIMENTAIRES RENFORCÉS DE TISSUS DE LIN REVÊTUS DE DIOXYDE DE ZIRCONIUM

Auteurs et affiliation:

Lina Boulos : Étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Mohammadreza Foruzanmehr : Professeur, Université d'Ottawa, Faculté de génie, Département de génie civil.

Mathieu Robert : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date de soumission: 22 mai 2018

Revue: Construction and Building Materials

5.1 Résumé

L'intérêt grandissant pour les composites cimentaires renforcés de tissus cellulosiques est dû à leur facilité de fabrication et à leurs meilleures performances mécaniques (plus grande résistance à la traction et à la flexion) par rapport aux composites cimentaires renforcés de fibres. Cette étude compare la durabilité de différentes conditions de tissus de lin (non traités, prétraités et traités au ZrO_2) dans une matrice cimentaire et l'évolution de l'interface fibre-matrice cimentaire au cours des 90 premiers jours de vieillissement. Des essais de traction, des analyses thermogravimétriques et microstructurales ont été effectués sur les échantillons des différentes conditions étudiées. Les échantillons traités au ZrO_2 ont présenté des performances mécaniques améliorées en raison de la durabilité améliorée des fibres traitées au ZrO_2 et de leur plus forte adhérence à la matrice cimentaire.

5.2 Abstract

The interest in cellulosic fabric reinforced cementitious composites increases due to their ease of manufacturing and greater mechanical performance (i.e. higher tensile and flexural strength) in comparison with fiber reinforced cementitious composites. This research study compares the durability of different condition of flax fabrics (untreated, pre-treated and ZrO_2 -treated) in a cementitious matrix and the evolution of the fiber-cement paste interface throughout 90 days of age. Tensile tests, thermogravimetric and microstructural analyses were conducted on the specimens of each condition. The ZrO_2 -treated specimens exhibited improved mechanical performance due to the improved durability of the ZrO_2 -treated fibers and the stronger adhesion of the fabrics to cement paste.

5.3 Introduction

Using fiber reinforcements in cementitious matrices improves the material performance, particularly in post-cracking. In fact, fibers role is to bridge the matrix where cracks appear and transfer the loads in order to increase the post-cracking toughness of the material. Hence, fiber reinforced cement composites exhibit better crack resistance, flexural capacity,

toughness, and ductility than non-reinforced cement materials [7]. Such mechanical properties are interesting in building applications.

The type of fibers conventionally used are metallic, mineral (i.e. glass), and synthetic (i.e. PVA) fibers. However, these fibers are known not to be environmentally friendly. In fact, the construction energy consumption accounts to approximately 40% of the global carbon dioxide emissions and 15% of it comes from the production of the construction materials [161]. Consequently, using natural fibers as a substitute for conventional fibers contributes to reducing the carbon footprint of the construction industry.

Vegetable fibers have been used as reinforcement in building materials since antiquity. However, they caught researchers' attention in 1940s, when a non-hazardous replacement for asbestos was indispensable [162]. The advantages of using natural fibers are numerous. Not only they are low cost, renewable, non-abrasive, and carbon neutral, but they also have interesting physical and mechanical properties such as a low density, and good toughness and strength [6, 7, 146].

In spite of the above mentioned advantages, the use of natural fibers in cementitious materials is still limited by their poor durability in such harsh environment (i.e. cementitious matrices). In fact, the hydrophilic nature of natural fibers increases their moisture uptake which leads to swelling and deterioration of the fiber-matrix interface. Their low resistance in alkali media leads to the hydrolysis of their components, mainly their amorphous components such as hemicellulose, lignin, and non-crystalline cellulose [53]. Finally, their high porosity, their hollow structure due to the presence of a lumen, together with their high capacity in absorbing water are responsible for their mineralization. In fact, many researchers (Bentur and Akers [163], Toledo Filho et al. [15], Savastano and Agopyan [81]) found that a formation of hydration products, mainly calcium hydroxide, occurs within the lumen and voids of cellulosic fibers, thus leading to the deterioration of the fibers membranes.

Various solutions were proposed by researchers in order to avoid the degradation of natural fibers in cementitious matrices. Some studies reported the effect of modifying the cement matrix using pozzolanic materials to reduce the matrix alkalinity [93, 151, 164]. Other studies modified the matrix using additives in order to refine the porous structure of the matrix and limit the water absorption capacity of the composite [93, 94]. Another proposal made by

researchers was to treat fibers using chemical or physical methods. Chemical methods mainly consisted in coating or impregnating fibers with water-repellents [20, 97, 98, 165]. Physical treatments, such as hornification, consisted in applying repeated wetting and drying cycles to the fibers [101, 102]. The objective of these treatments is to reduce the capacity of the fibers in absorbing water which will consequently limit their mineralization.

Our previous studies proposed to treat natural fibers with zirconia (ZrO_2) which is a ceramic known for its high density, alkali resistance, and good mechanical properties [45-47]. Results showed that a ZrO_2 treatment could decrease the fibers hydrophilic nature and lower their water absorption [150]. Additionally, a more recent study showed that it could also protect natural fibers against the alkali hydrolysis and the mineralization usually arising upon exposure to cementitious matrix. Furthermore, Nazari *et al.* [48] and Li *et al.* [49] showed that the presence of ZrO_2 nanoparticles accelerates the formation of cement hydrated products. This was said to be due to the great surface area of the nanoparticles which provided nucleation sites for the precipitation and growth of cement hydrated products. It is thus presumed that coating flax fibers with a thin film of ZrO_2 nanoparticles will promote the hydration of cement at the interfacial transition zone (ITZ), thus improving the fiber-cement matrix adhesion and the composites mechanical performance.

Many studies have focused on the degradation of the mechanical properties of cellulosic fiber reinforced cement composites. However, most research regarding the durability of such materials focused on assessing their mechanical properties after exposure to aging conditions (mainly wet/dry cycling) [85, 166, 167]. Though the degradation of the mechanical properties of these composites subjected to accelerated aging is now well-established, few research has been published on the degradation mechanism and the evolution of the fiber-cement matrix adhesion which occurs the first days of age without the use of accelerated aging. In fact, only our previous study proposed a mechanism of fibers degradation which occurs the first 90 days in cement paste. This was performed by finding a correlation between the mechanical, physical and chemical behavior. It was concluded that the major degradation occurred within the first 28 days of curing. However, further experimental investigation is necessary to further elucidate the effect of the cementitious matrix hardening on fibers degradation and fiber-cement matrix bonding. Therefore, the authors of this paper propose an extensive study of the

first 90 days of age where analyses are also performed between day 1 and day 28. Moreover, this study was carried out on the composites themselves in order to investigate the fiber-cement matrix bonding.

The majority of the research focusing on cement composites reinforced with cellulosic materials uses reinforcement in the form of short fibers, mainly pulp, randomly dispersed in a cementitious matrix. The random dispersion of short cellulosic fibers in a cementitious matrix is known to improve the flexural strength and the ductility of the composite. However, studying the durability of such materials is complicated by the several parameters to be considered (i.e. the fibers dispersion, their average length). Therefore, fabrics were used in this study instead of fibers and were placed between two layers of cement paste so as to overcome dispersion problems in the composite. Few other studies have also attempted to use cellulosic fabrics to reinforce cement composites [168-172].

The main objective of this paper was to investigate the evolution and the possible improvement/alteration of the fiber-cement matrix bonding throughout 90 days of aging. It also evaluated the fibers potential degradation. Three conditions of flax fabrics were used, including untreated, pre-treated, and ZrO_2 -treated fabrics. The degradation of fibers was evaluated through thermogravimetric analyses and by assessing the maximum tensile strength of the composites. The fiber-cement matrix bonding was investigated through the fragmentation process (i.e. intensity of the fragmentation peaks) obtained during the tensile tests. Finally, further characterization of the composite and the ITZ was conducted by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

5.4 Experimental

5.4.1 Materials

The unidirectional flax fabrics used in this research were provided by FRD (Fibres Recherche et Développement, France). All the chemical components used for the treatments of flax fabrics were purchased from Sigma-Aldrich Co. The cement used was a general use (GU) type provided by Colacem Canada. The chemical composition of this cement included 62.6% CaO , 20.1% SiO_2 , 4.5% Al_2O_3 , 3.0% Fe_2O_3 , 2.8% SO_3 , 2.0% MgO , 0.58% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$.

5.4.2 Flax fabrics treatment

The so-called pre-treated fabrics underwent an acetone treatment (45 min, 60°C) followed by an alkali treatment (40 min, 5% NaOH, ambient temperature). The former was performed in order to remove extractives (i.e. wax and oil). The latter was performed to remove amorphous components (i.e. pectin, lignin, and hemicellulose) from fibers surface. This was conducted in order to expose cellulose microfibrils to the surface. Moreover, the fabrics designated as being ZrO₂-treated were pre-treated fabrics which were dip-coated in a ZrO₂ sol-gel. The sol-gel technique was detailed in the previous study [150].

5.4.3 Composites preparation

The composite specimens were manufactured using the hand lay-up technique. The dimensions of the molds were the following: 6x20x200 mm. Each composite was made using only one layer of flax fabric which was encompassed by cement matrix in the middle of the mold. The matrix chosen was a cement paste with a water-to-cement ratio of 0.485 in accordance with ASTM C109. In order to reach the water saturation, the flax fabrics were first pre-impregnated in a cement paste for 5 minutes [150]. This prevents the mixing water from being absorbed by the fabrics and ensures the proper impregnation of the fabrics before using them as reinforcement. Three conditions of fabrics were used (untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated fabrics) and 10 composites were made for each condition. The aging stages considered in this study were the following: 1 day, 3, 7, 14, 21, 28, 60, and 90 days. As mentioned in the previous paper, to exclude the effect of biodegradation, this study did not investigate the degradation of the composites beyond 90 days of age. All specimens were demolded 24 h after casting and were stored in a lime saturated solution until tensile tests were performed.

5.4.4 Composites testing

Tensile test

In this study, a tensile test was selected as to evaluate the changes in fiber-cement matrix bonding and to monitor fibers degradation. In fact, tensile tests performed on fabric reinforced

cementitious composites allow to assess the fabric-matrix bonding through the fragmentation, and to evaluate the ultimate resistance of the fabrics. Also, a tensile test allows minimizing the effect of age of the cementitious matrix whose strength is expected to increase over time, and which can be problematic when monitoring the evolution of fiber reinforced cementitious composites throughout 90 days. The tensile tests were carried out on a Universal Testing System Z050 (Zwick/Roell, Germany) using wedge grips, with a 30 kN load cell and a 140 mm gage length. These tests were run following the ASTM D3039. Tensile tests were performed on both the fabrics (5 specimens) and the composites (7 ± 1 specimens) for each condition.

Statistical analysis

A statistical analysis was conducted with the Z-test on the three conditions (untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated) for the maximum tensile strength and the interfacial strength. This was performed to verify whether the changes in the mean values recorded at each aging stage are significantly different from the consecutive one. For doing so, Z-scores were calculated as follows:

$$Z \text{ score} = \frac{|A_i - A_j|}{\sqrt{\frac{\sigma_i^2}{n_i} + \frac{\sigma_j^2}{n_j}}} \quad (5.1)$$

where A_i is the mean value measured at the aging stage i (for example at 1 day of aging), σ_i the standard deviation calculated for this same aging stage, n_i the number of tested fibers, and A_j is the mean value measured at j which is the next consecutive aging stage (for example at 3 days of aging). For a confidence interval of 95%, as long as the Z-score is above 1.96, the P-value is below 0.05 and the difference is significant. This indicates either a significant increase or a significant decrease of the mean value.

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS) analyses

Samples for SEM secondary electron imaging were cut from an untested specimen and impregnated in epoxy. Impregnated samples were then cut and manually polished with sequential grit sizes of 240, 320, and 600 with isopropanol as a lubricant. A final polishing

was performed using 9, 3 and 1 μm diamond pastes. Samples were ultrasonically washed with ethanol after each polishing step. Microstructural analysis was then conducted at the interface between the fabrics and the cementitious matrix using SEM. To investigate the microstructural changes at the ITZ, the fibers and the matrix were separated manually and the footprints of the fibers on the matrix were studied using SEM. The analyzed samples were first coated with Pd-Au and then the microscopy analyses were performed using a Hitachi S-3000N under an accelerating voltage of 5-12 kV. Energy dispersive spectrometry analysis was used to identify the chemical composition on different spots. This was carried out to determine the nature of the minerals formed at the ITZ.

5.4.5 Durability assessment of the flax fabrics

Thermogravimetric analysis (TGA)

In order to investigate the durability of flax fabrics in cement paste, fabrics were taken out from selected specimens and were vacuum-dried at 70°C overnight. Then, the thermal stability of the different fabric conditions was studied by thermogravimetric analyses using a TGA (Metler Toledo). The analyses were performed in the temperature range from 50 °C to 600°C, under an argon flow and a heating rate of 100 mL/min and 10°C/min, respectively. A sample of 5 ± 0.5 mg was used for each test. An average of three measurements was used for each condition.

5.5 Results and discussion

5.5.1 Evolution of the thermal stability

Thermogravimetric analyses were performed on the different conditions of fabrics (untreated, pre-treated, and ZrO_2 -treated) to investigate the fibers alkali hydrolysis and mineralization caused by their exposure to cement paste overtime. Table 5-1 shows the temperature in which the cellulose decomposition rate reached its maximum for each condition of fabric and aging stage.

Table 5-1 DTG peaks temperature of cellulose for the different conditions of fabrics throughout 90 days of age in cement paste.

	DTG peak temperature (°C)								
	Ref	1 day	3 days	7 days	14 days	21 days	28 days	60 days	90 days
Untreated	374	344	356	369	367	370	373	373	375
Pre-treated	370	345	349	370	370	370	373	370	373
ZrO ₂ -treated	372	345	354	368	371	369	374	373	375

Untreated specimens

Figure 5-1.a depicts the derivative thermogravimetric (DTG) curves of the untreated fibers throughout 90 days of age. The cellulose DTG peak of flax fibers before exposure to cement paste appeared at 374°C. This peak not only shifted to a lower temperature (344°C) after only 1 day of exposure to cement paste but also exhibited a significant decrease in its intensity. As discussed in our previous study, this is due to the alkali hydrolysis of the cellulose which decreased the degree of polymerization of the cellulosic chains. After 3 days of age, the cellulose DTG peak shifted to a higher temperature of 356°C. This must be due to an increase in the crystallinity index of the cellulose as the dissolution of its amorphous regions in the alkali media progresses. Then, after 7 days of age, the DTG peak significantly shifted to a higher temperature (369°C). This was accompanied by the appearance of a new peak at 465°C which is specific to portlandite thermal decomposition. Therefore, the significant shift to higher temperature observed between the 3rd and the 7th day of age was due to fibers mineralization. In fact, cement matrix acted as a thermal barrier and increased the thermal resistance of fibers. Fibers mineralization remained constant between the 7th day and the 60th day of age as the DTG peak of portlandite did not exhibit noticeable changes. However, the cellulose DTG peak increased in intensity between day 7 and day 60. This is an indication of the further alkali hydrolysis of the amorphous components (hemicellulose and lignin) which led to a relatively higher content in cellulose. After 90 days, the portlandite peak increased significantly which indicated the advanced state of mineralization of the untreated fibers.

Pretreated specimens

Pre-treated fibers followed a similar trend as untreated fibers between the 1st and the 28th day of age (Figure 5-1.b). Nevertheless, a difference was noticed on the 60th day. In fact, contrarily to untreated fibres which exhibited an advanced mineralization on the 90th day, the advanced mineralization of the pre-treated fibers had already started on the 60th day. It was evidenced by the significant increase in the portlandite peak intensity on day 60. This implies a greater mineralization of the pre-treated fibers. This is due to their higher capacity in absorbing water and their lower content in amorphous polysaccharides which less affected the hardening of the cement matrix in comparison with untreated fibers.

ZrO₂-treated specimens

Unlike untreated and pre-treated fibers, ZrO₂-treated fibers (Figure 5-1.c) exhibited presence of portlandite from the 3rd day of age. This might be the indicator of a compatibility between the ZrO₂ coating and the hydrated cement. In fact, ZrO₂ nanoparticles were proven to be accelerating the hydration of cement [48, 49]. Therefore, the presence of ZrO₂ nanoparticles on the surface of the ZrO₂-treated fibers promoted the formation of hydrated cement products at the ITZ. Thermogravimetric analysis of the fibers on the 7th day showed a significant shift of the cellulose DTG peak from 354°C to 368°C. This shows the stimulating effect of ZrO₂ on the hydration process at the ITZ which led to the formation of higher amount of hydrated cement on the ZrO₂-treated fibers and thus increased their thermal resistance. No noticeable changes were seen in the cellulose and portlandite DTG peaks on the 14th day. Then, a significant decrease in the intensity of the cellulose peak was observed on the 21st day. This was due to the relatively higher amount of portlandite which adhered to fibers on the 21st day comparing with that of the 14th day. However, on the 28th day, the intensity of the portlandite peak (which is an indicator for the formation of cement hydrated products on fibers) decreased while the one of cellulose increased. This phenomenon (thoroughly discussed in the tensile test section) was due to the detachment of the ZrO₂ coating from fibers surface which led to a higher cellulose to mineral (i.e. ZrO₂ and hydrated cement products) ratio. In addition, the increase in the intensity of the cellulose peak could also be as a result of the alkali hydrolysis of fibers amorphous components which happened after the detachment of the ZrO₂ coating which left the fibers unprotected. This was then followed by a progressive increase in the hydrated product content which indicated a continuous mineralization of the unprotected fibers, within the gap between the fibers and the ZrO₂ coating. This is the reason why the DTG

curves showed again an increased intensity in the portlandite peak and a decrease in the intensity of the cellulose one.

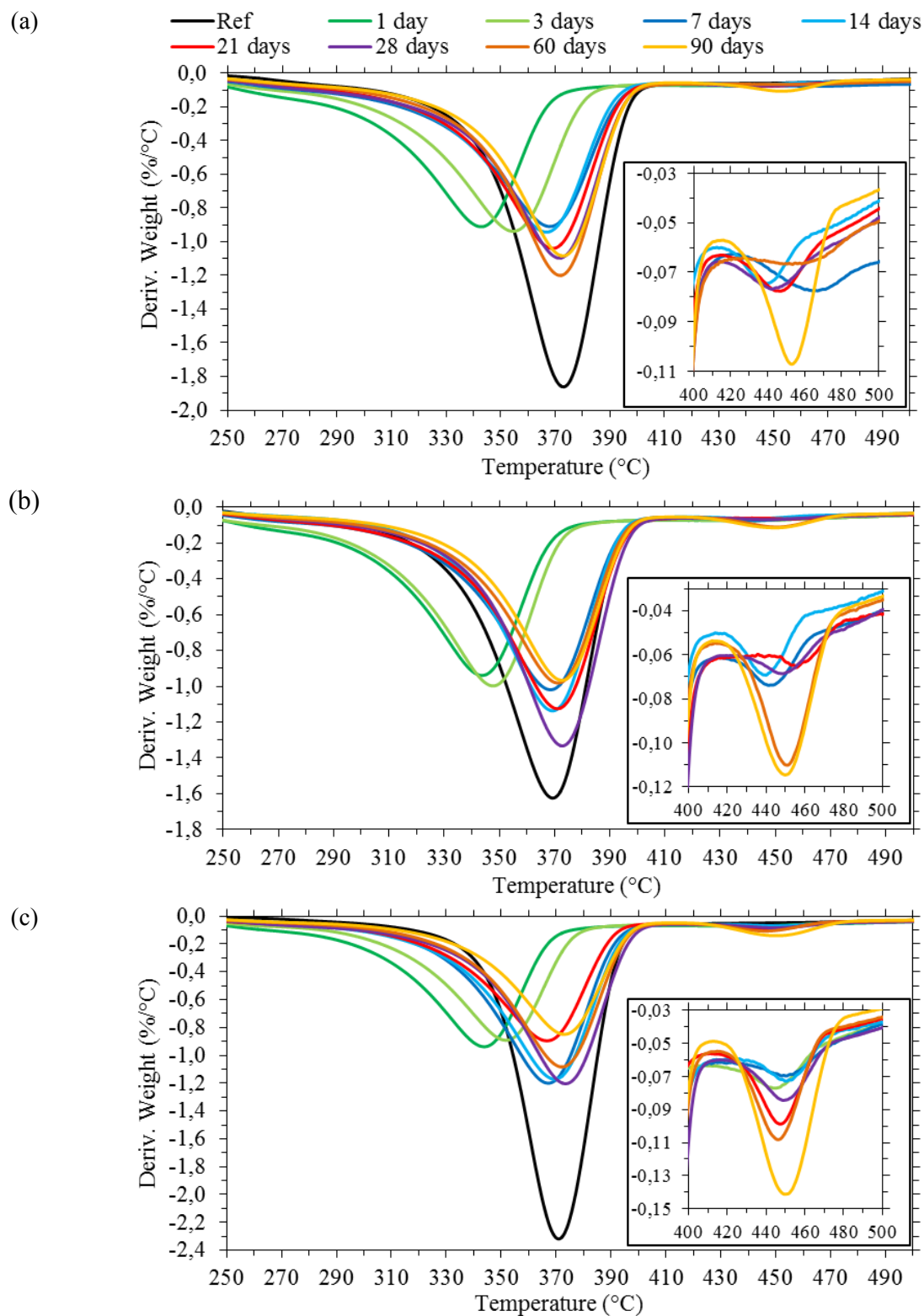


Figure 5-1 DTG curves of the untreated (a), pre-treated (b), and ZrO₂-treated (c) flax fabrics before (Ref) and after being subjected to aging in cement paste (1 day, 3, 7, 14, 21, 28, 60, and 90 days).

5.5.2 Evolution of the load-elongation response upon aging

Study of the load-elongation profile

Since all composites are reinforced by identical flax fabrics and the composites possess equal cross-sectional area, the tensile test results are shown in load versus elongation so as to minimize the measuring errors.

Figure 5-2 shows the tensile behavior of untreated, pre-treated and ZrO_2 -treated flax fabrics before any embedment in cement paste. As discussed in our previous study, the three delimited sections observed on the curves are specific to cellulosic materials under tensile loading: the first linear section corresponds to the global loading of the material, the second section is the elasto-visco-plastic deformation caused by the realignment of the cellulosic fibrils within the amorphous matrix (i.e. hemicellulose, lignin, and pectin), and, finally, the third section reflects the elastic behavior of the aligned cellulosic fibrils [159, 160].

The pre-treatment performed on flax fabrics removed extractives such as wax and oil, and amorphous components such as pectin, lignin and hemicellulose. This provides the microfibrils with a greater freedom of movement which led to a greater elongation and tensile load capacity for the pre-treated fabrics in comparison with the untreated ones.

The ZrO_2 -treated fabrics exhibited less elongation and a greater loading capacity than pre-treated fabrics. This is due to the presence of the ZrO_2 coating on fibers surface. In fact the presence of ZrO_2 restricts the movement of microfibrils and rigidifies the fibers on the one hand; on the other, it reinforces microfibrils by blunting cracks and defects present on their surface.

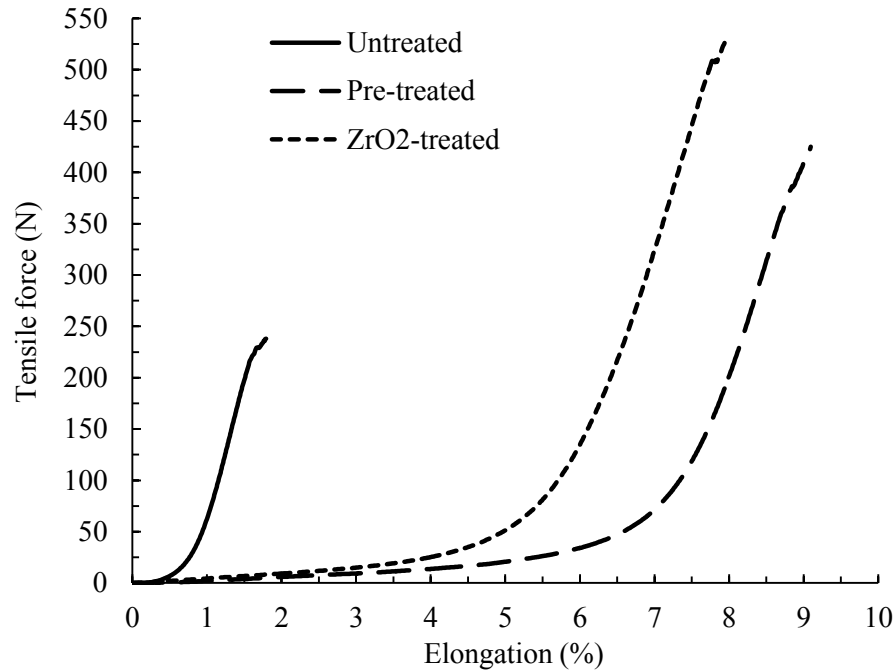


Figure 5-2 Comparison of typical load-elongation curves of untreated, pre-treated and ZrO₂-treated flax fabrics subjected to tensile loading.

Figure 5-3 shows the composites typical load-elongation curves for each condition (untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated) after 28 days of curing. The untreated specimens exhibited different tensile behaviors compared with the pre-treated and ZrO₂-treated specimens. Figures 5-3.b and 5-3.c show the response of these specimens (pre-treated and ZrO₂-treated) under tensile loading which highlights three major phases having different slopes. The first phase (phase 1 in Figure 5-3) is characterized by a linear behavior and a steep slope. The initial modulus corresponds to the cement paste modulus which suggests that the fabric has little effect during the first elastic region. This linear behavior terminates when the first crack appears in the cementitious matrix. This is followed by a ductile region due to the multiple cracks formation (fragmentation) in the composite (phase 2 in Figure 5-3). In fact, the tensile loading creates stresses at the interface between the fiber and the hardened cement matrix. As the loading increases, in a region where the applied force exceeds the interfacial strength, a detachment of the fibers from the cement matrix takes place. This exposes the cementitious matrix to the tensile load and leads to the formation of cracks at this specific region where fibers no longer hold the matrix. Consequently, the stronger the fiber-cement matrix adhesion is, the greater the fragmentation peak is. Finally, once the multiple cracking has terminated, a

final linear segment appears (phase 3) which is typical of the elastic response of the cellulosic fibers subjected to tensile loading.

Unlike pre-treated and ZrO_2 -treated, untreated specimens showed a two-phase load-elongation curve (Figure 5-3.a) where the first phase still corresponds to the tensile load of the cementitious matrix. However, there is no clear delineation between the second and the third phase. This is explained by the weaker elasto-visco-plastic behavior of the untreated fabrics observed in Figure 5-2. In fact, the ductile region observed on the composites is congruous with the elasto-visco-plastic behavior of the fabrics (Figure 5-2).

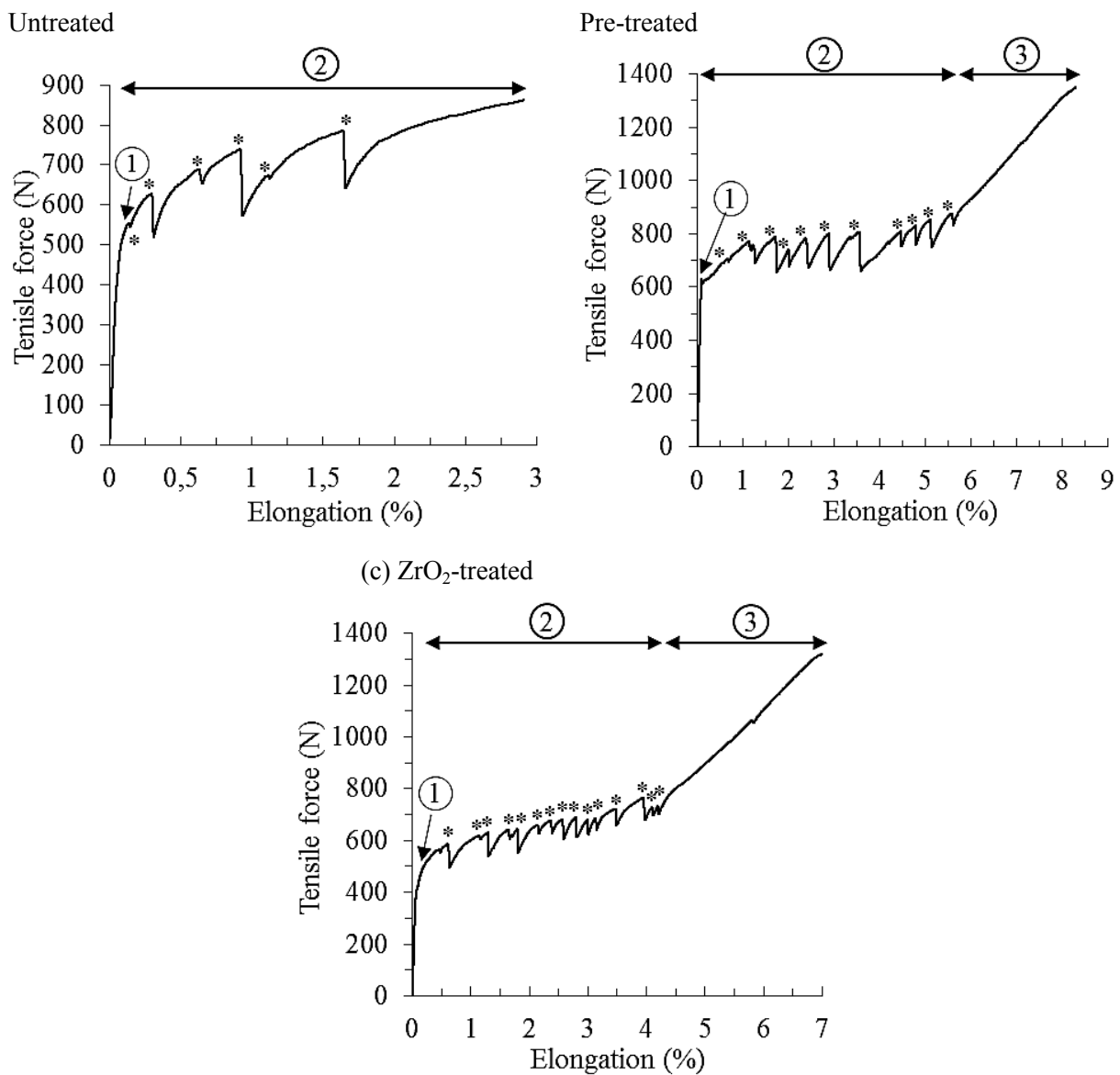


Figure 5-3 Typical load-elongation curves showing the tensile behavior on the 28th day of curing of (a) untreated, (b) pre-treated, and (c) ZrO_2 -treated specimens. (* shows cracks formation)

Upon tensile loading, successive cracks appeared on composites. These cracks are identified on tensile load versus elongation curves as a sudden drop in the tensile strength. Pictures of the composites on the 28th day of curing were taken after tensile testing and are shown in Figure 5-4. Composites demonstrating numerous fragmentations reflected a strong fiber-cement matrix bonding, which was the case for pre-treated and ZrO₂-treated specimens. However, the greater number of cracks and lower crack spacing observed particularly on the ZrO₂-treated specimen in comparison with the pre-treated one suggest the stronger adhesion of the ZrO₂-treated fibers to cement matrix.



Figure 5-4 Pictures of the composites on the 28th day of curing after being subjected to tensile testing.

Study of the mechanical properties

Any alteration in the maximum tensile strength of the fabrics was investigated within 90 days of curing of cement paste. Likewise, changes in the fiber-cement matrix bonding were evaluated by assessing the interfacial strength between the fibers and the cementitious matrix. The interfacial strength was obtained by measuring the force at the peak of each fragmentation. An average value of the interfacial strength is then calculated, within the multiple cracks formation section (phase 2), for each condition. The greater the value is, the stronger the fiber-cement matrix bonding is. Figure 5-5 depicts progressive changes in mechanical behavior of flax fabric reinforced cementitious composites as a function of cement hydration.

Having compared the histograms of the same condition, a similar trend in the maximum tensile strength (Figure 5-5.a) and the interfacial strength (Figure 5-5.b) was noticed. This implies that the tensile strength of the fabric reinforced cementitious composites mostly depends on the adhesion of fabrics to the cementitious matrix. Hence, the maximum tensile

strength rises as the interfacial strength rises. Moreover, cement matrix acts as a binder as it permeates through the fibers and fills up the existing voids among them. Therefore, as the cement matrix hardens, it increases the adhesion of the fibers to the matrix and binds the fibers strongly together. This explains why cement matrix hardening leads to an increase in the capacity of the fabrics to withstand tensile loads.

Untreated specimens

Untreated specimens underwent a decrease in the maximum tensile strength (-18%) (Figure 5-5.a) and the fiber-cement matrix interfacial strength (-14%) (Figure 5-5.b) between day 1 and day 3. As concluded from thermogravimetric analyses, the former was due to the alkali hydrolysis of cellulose which deteriorated fibers mechanical properties. The latter was due to the alkali hydrolysis of amorphous components which prevented cement paste from hydrating. In fact, the alkali hydrolysis of fibers induced the leaching of polysaccharides in the cement paste interstitial solution which is known to delay the hydration of cement [9-11]. This resulted in a delay effect of the cement matrix curing process at the ITZ which led to a decrease in the interfacial adhesion strength. It is then followed by a progressive increase in the maximum tensile strength and the interfacial strength, where on the 14th day of curing, their values reached a maximum of 894N (\pm 83N) and 671N (\pm 72N), respectively. This indicates the ongoing hardening of the cement matrix at the ITZ which resulted in the improvement of the stress transfer between the fibers and the cementitious matrix, and consequently led to a better fiber-cement matrix adhesion and a greater capacity in withstanding tensile loading. This is in accordance with the appearance of the portlandite DTG peak observed on the 7th day in Figure 5-1.a which showed the commencement of fibers mineralization. Thereafter, a plateau in both the maximum tensile strength and the interfacial strength was observed between the 14th and the 28th day. This implies that the fiber-cement matrix bonding did not undergo significant improvement and that no further degradation of the cellulosic microfibrils occurred between days 14 and 28. In fact, the DTG peak specific to portlandite did not exhibit noticeable changes during this period which is in agreement with the non-improvement of the fiber-cement matrix bonding. An 18% decrease in the maximum tensile strength was then observed between day 28 and day 90. This was accompanied by a steep decrease of 36% in the interfacial strength. This combination of phenomena implies the

over-mineralization of the fibers which eventually started deteriorating the fibers membranes. This is in accordance with the thermogravimetric analyses which showed a significant increase in the intensity of the portlandite DTG peak on the 90th day also indicating the advanced mineralization of the fibers.

Pre-treated specimens

Unlike untreated specimens, pre-treated specimens underwent a 68% increase in their interfacial strengths between day 1 and day 3. This increase is the greatest variation measured within just two days over the 90 days of study. This was due to a better setting of cement paste which led to a higher interfacial strength. In fact, as discussed previously, untreated fibers has a higher content of polysaccharides which leads to a greater delay in the setting time of cement paste [150]. Moreover, pre-treated specimens showed a progressive increase (+ 22%) in the maximum tensile strength in the first week of curing which was followed by a plateau. This tensile strength plateau appeared between the 7th and the 21st day of curing which is due to a compromise between loosing strength via fibers degradation (i.e. alkali hydrolysis, as concluded from thermogravimetric analyses) and gaining strength through setting of the cement matrix at the ITZ. In fact, the interfacial strength consistently increased between day 1 and day 60 and did more than doubled when reaching its maximum value of 792N (\pm 109N) on the 60th day. Therefore, the plateau observed in the maximum tensile strength in the second and third weeks of curing must be due to the fibers degradation which dominated the increase in the interfacial strength and prevented the maximum tensile load capacity from increasing. The plateau was followed by a 10% increase in the tensile strength which reached a maximum value of 1350N (\pm 101N) on the 28th day of curing. This increase observed between day 21 and day 28 must be due to the further mineralization of fibers surface which improved the fiber-cement matrix bonding and led to a steeper increase in the interfacial strength. Finally, pre-treated specimens exhibited a 32% loss in their maximum tensile strength between days 28 and 90. This is explained by the advanced state of mineralization of the pre-treated fibers which, even though it first contributed to a greater fiber-cement matrix interfacial strength between days 28 and 60, it ended up deteriorating fibers membrane on the 90th day. This consequently led to a decrease in both the interfacial strength and the fibers capacity to withstand tensile loading.

ZrO₂-treated specimens

As seen in Figure 5-5.a, ZrO₂-treated fabric reinforced cementitious composites exhibited a progressive increase in the maximum tensile strength between day 1 and day 21. In fact, ZrO₂-treated specimens reached their maximum capacity to withstand tensile loading on the 21st day of curing with a 56% increase in the maximum tensile strength. Likewise, the interfacial strength progressively increased upon reaching its maximum value on the 21st day. Therefore, this progressive increase in the tensile strength observed between the 1st and the 21st day of curing for the ZrO₂-treated specimens is due to the accelerated hardening of cement matrix at the ITZ which led to a greater stress transfer between the fibers and the cementitious matrix. In fact, the zirconia coating was formed by nano-sized ZrO₂ particles and, as mentioned previously, they provide efficient sites for the precipitation and growth of cement hydrated products [48, 49]. This on the one hand, increased the degree of hydration of the cementitious matrix at the ITZ, and on the other hand enhanced the fiber-cement matrix interfacial strength. Going forward, 21% and 33% decrease in the maximum tensile strength and in the interfacial strength, respectively, occurred when reaching the 60th day. The use of ZrO₂-treated fibers as reinforcement in cement paste formed two interfaces in the composites: one between the fiber and the ZrO₂ coating and another between the ZrO₂ coating and the cementitious matrix. As zirconia is known as an efficient nucleating agent for cement hydration product [48, 49], it is assumed that it can form a strong interface with the matrix. However, Foruzanmehr *et al.* showed that the interface between the flax fibers and the ceramic film is not strong enough to withstand the shear tensions and that the ceramic film may detach due to internal or external shear forces [160]. The results showed a sharp drop in interfacial adhesion between day 21 and day 60. This is due to the detachment of the ZrO₂ coating from the fibers surface because of internal shear forces made by over accumulation of cement hydration products at the ITZ. This detachment of ZrO₂ coating left the fibers unprotected and exposed them to further alkali hydrolysis. This eventually led to the weakening of the fibers as well as the weakening of the fiber-cement matrix interfacial adhesion which led to the decrease in maximum tensile strength. However, the interfacial strength rose back by 33% when reaching the 90th day, as well as the tensile strength which increased by 11%. This is explained by the further mineralization taking place beneath the ZrO₂ coating where mineral ions were able to diffuse and form hydrated products in the gap between the fibers and the ZrO₂ coating. The formation

of hydrated products could bridge this gap and create a uniform coating on the surface of the fiber by healing the cracks and defects. It ended up reinforcing the fibers and improving the fiber-cement matrix adhesion, thereby leading to a greater capacity in withstanding tensile loads.

Comparison of untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated specimens

Finally, for comparison and as observed in Figure 5-5.a, the greatest tensile strength measured was reached by ZrO₂-treated specimens on the 21st day with a value of 1540N (\pm 29N) compared to the 894N (\pm 83N) and 1350N (\pm 101N) that was achieved by untreated and pre-treated specimens on days 14 and 28, respectively. Moreover, untreated specimens showed an 18% decrease in tensile strength within 90 days of age. Similarly, pre-treated specimens lost 9% of tensile strength. However, contrarily to untreated and pre-treated specimens, ZrO₂-treated fabric reinforced cementitious composites exhibited a 37% increase in their tensile strength between day 1 and day 90. In addition to this, after 90 days of age, the tensile strength of the ZrO₂-treated specimens exceeded that of the untreated and pre-treated ones. In fact, relative to untreated (750N) and pre-treated (920N) specimens, ZrO₂-treated specimens' tensile strength (1350N) was 80% and 47% greater, respectively. All this suggests the enhanced resistance against degradation of the ZrO₂-treated specimens as compared to untreated and pre-treated ones.

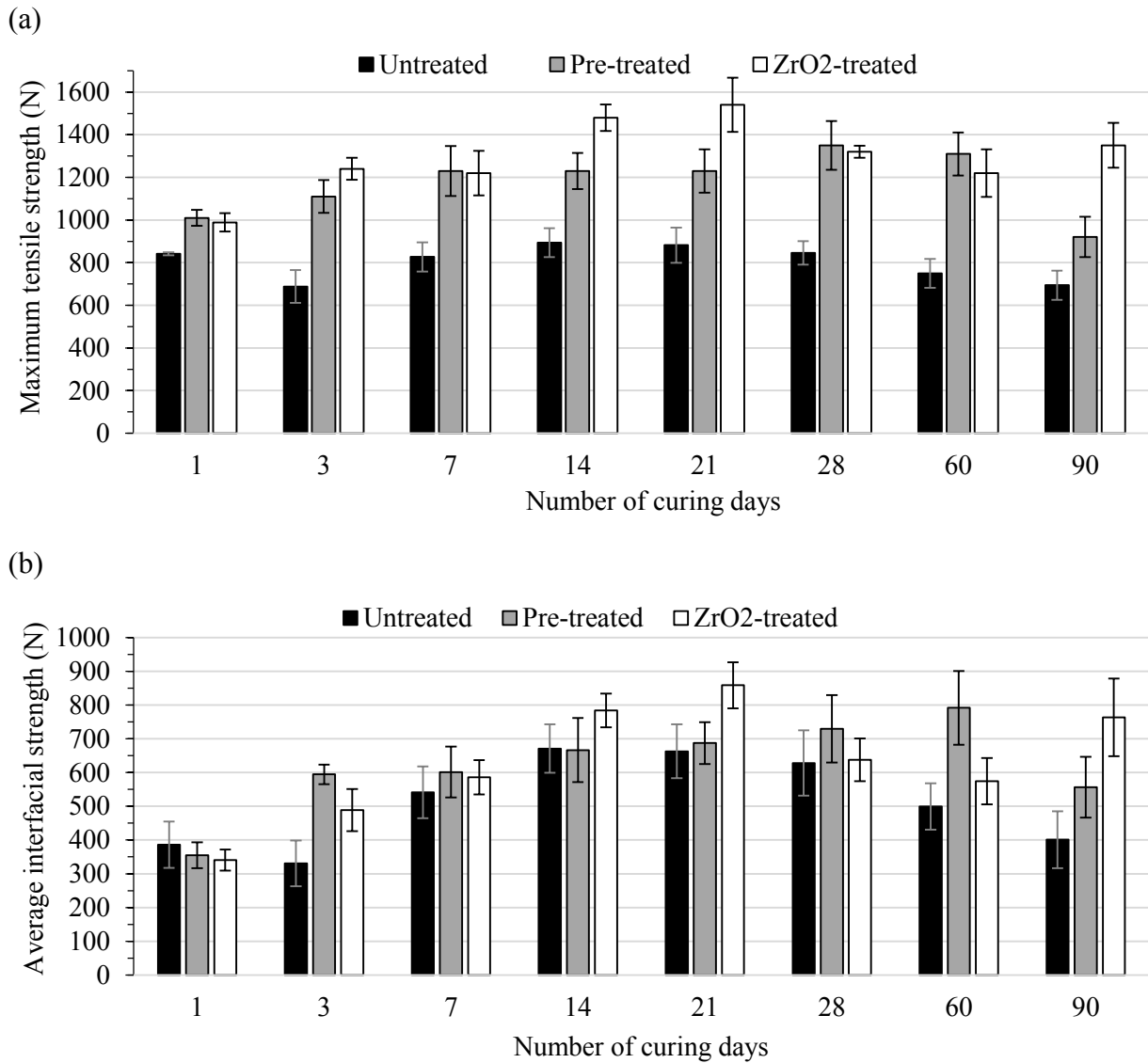


Figure 5-5 Maximum tensile strength (a) and interfacial strength (b) versus number of curing days for untreated, pre-treated, and ZrO₂-treated fabric reinforced cementitious composites.

5.5.3 Qualitative study of the fabric-matrix interface – SEM and EDS analyses

The ITZ microstructure of the cement paste in contact with the fabrics was investigated on the different composites. As seen in Figure 5-6.a and Figure 5-6.b, ettringite was formed at the fiber-cement matrix interface for untreated and pre-treated specimens on the 21st day of curing. This creation of ettringite at the ITZ may be responsible for the increase in the

interfacial strength. In fact, the needle-like crystals enhanced the physical interlocking of the cementitious matrix with the fibers upon tensile loading.

However, the ITZ of the ZrO_2 -treated specimen on the 21st day of curing shows the presence of a layer of hydrated cement rich in calcium. This layer was revealed by EDS analysis (Figure 5-7) as a mixture of mainly portlandite and C-S-H gel. This observation reflects the enhancement of the cement hydration at the ITZ due to the presence of the ZrO_2 nanoparticles. In other words, ZrO_2 nanosized coating enabled the catalysis of the cement hydration and the mediation of the fiber-matrix adhesion.

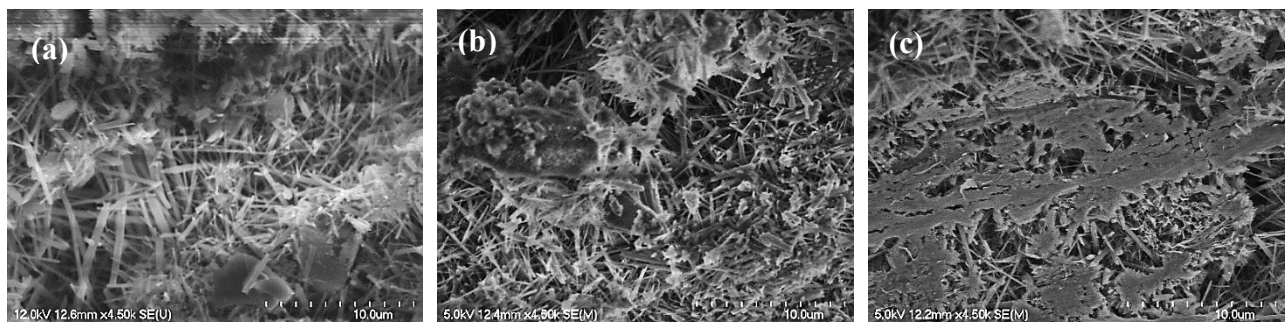


Figure 5-6 SEM micrographs (x4.5k) of the longitudinal sections of the untreated (a), pre-treated (b), and ZrO_2 -treated (c) fabric reinforced cementitious composites showing the cement matrix which was in contact with the fabric on the 21st day of curing.

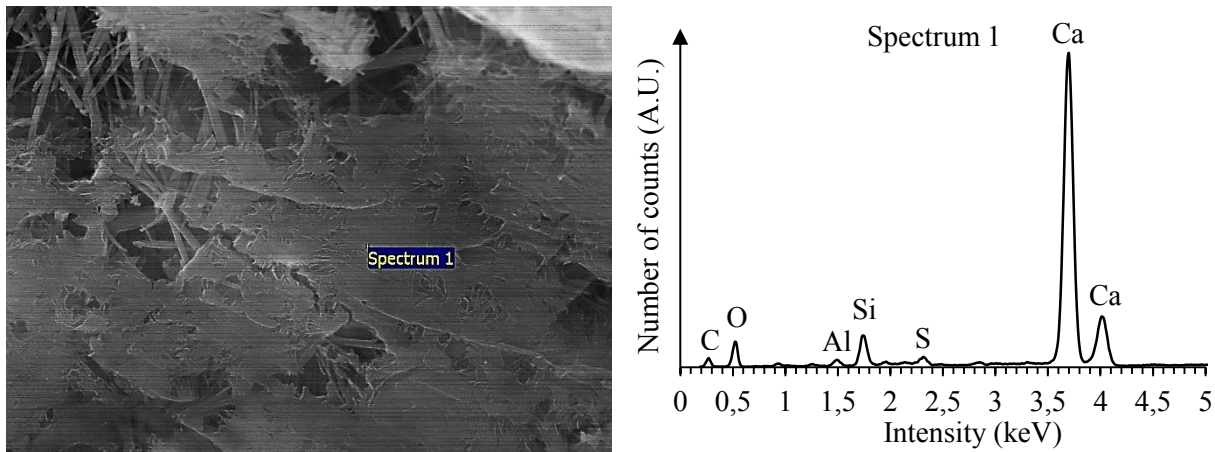


Figure 5-7 SEM micrograph and EDS analysis of the ITZ of a ZrO_2 -treated specimen.

Previously, TGA and tensile test results showed a particular behavior, a sharp drop in the adhesion strength, between the 21st and the 28th day. Therefore, it was hypothesized that the shear stress at the interface between the cementitious matrix and the ZrO_2 coating, mediated by the formation of cement hydrated products at the ITZ, dominated the fibers/ ZrO_2 coating interfacial strength which led to the detachment of the ZrO_2 coating from fibers surface. Figure

5-8 shows the ITZ of a ZrO_2 -treated specimen where a piece of ZrO_2 coating remained adhered to the matrix. This confirms again that the detachment of the ZrO_2 coating from fibers surface occurred on the 28th day when the internal stresses overpassed the weakest interfacial strength which was the one between the fiber and the coating rather than the one between the coating and the matrix.

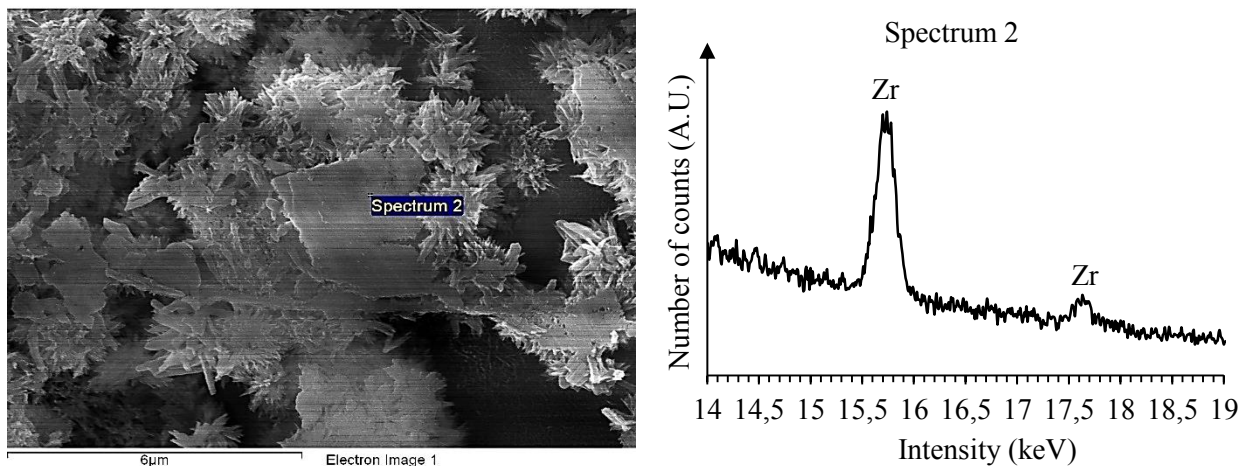


Figure 5-8 SEM micrograph and EDS analysis of a ZrO_2 -treated fiber-cement matrix interface showing the detachment of a ZrO_2 coating which adhered to the cementitious matrix on the 28th day of curing.

In addition to this, Figure 5-9 shows a bundle of ZrO_2 -treated fibers covered with a relatively uniform layer of cement hydrated product. This shows that hydrated cement acts as a binder between the fibers. It also confirms that the further curing of the matrix leads to the formation of a homogenous layer of hydrated cement products on the ZrO_2 -treated fibers which not only protected the fibers from the alkali environment but also healed the defects present on the ZrO_2 coating. Therefore, this results in reinforcing the fibers and increasing their interfacial adhesion and UTS.

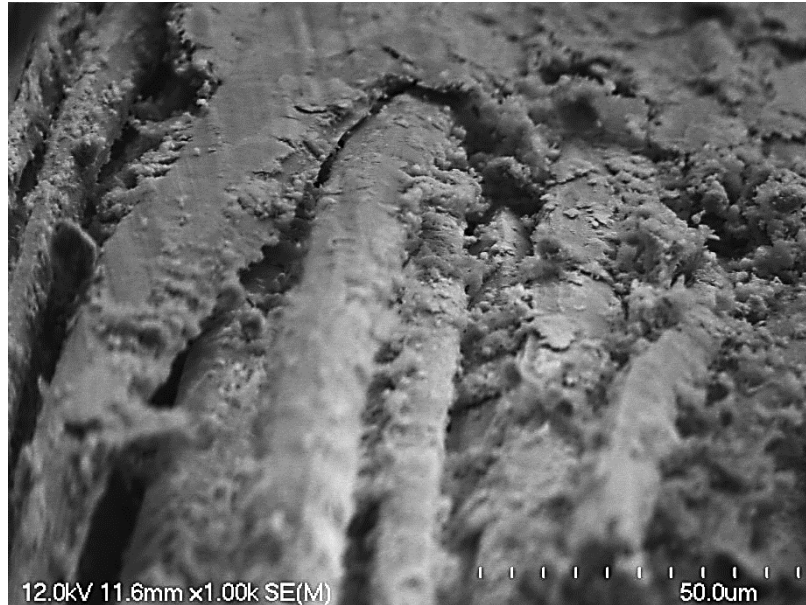


Figure 5-9 SEM micrograph of a bundle of ZrO_2 -treated fibers in a cementitious matrix after 90 days of curing.

Elemental analyses were performed on the fibers located in the middle of an embedded yarn (i.e. fibers which were not in the immediate vicinity of the matrix) in order to investigate the advanced level of fiber mineralization by probing the migration of mineral ions and determine the nature of the hydrated products surrounding the fibers. Figure 5-10 depicts a polished cross-section of two yarns embedded in a cementitious matrix; the black squares indicate the investigated area.

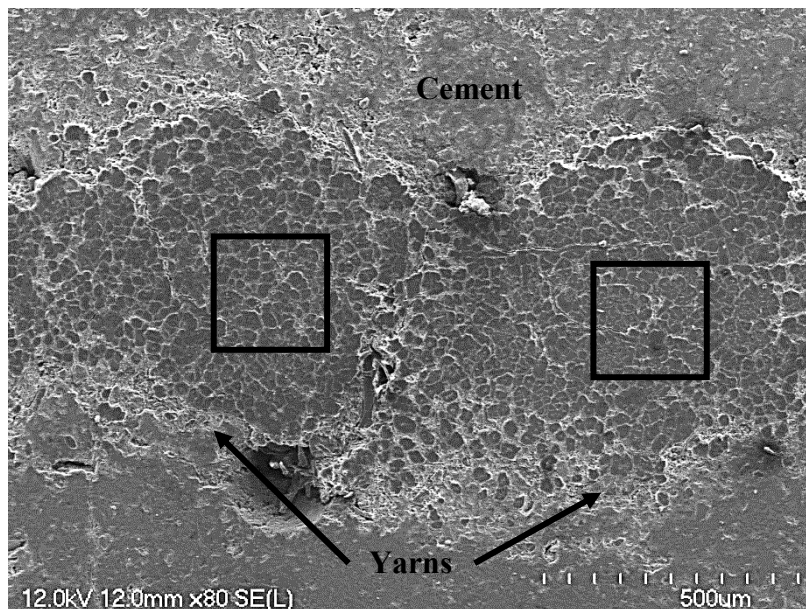


Figure 5-10 SEM micrograph of a polished cross-section of two flax yarns embedded in a cementitious matrix. The black squares indicate the fibers that were investigated.

Figure 5-11 shows the SEM micrographs and the chemical elemental mapping of an untreated, a pre-treated, and a ZrO_2 -treated specimen after 1 and 90 curing days. Firstly, it was noticed that the concentration of mineral ions increased in areas surrounding the fibers after 90 days of curing in comparison with the 1-day cured specimens. This implies the progressive migration of mineral ions inside the yarn within 90 days of curing.

Figure 5-11.a shows the elemental analysis of a 1-day and a 90-day cured untreated specimens. A significant increase in the concentration of Ca and Al was observed on the 90th day. However, the increase was relatively higher for Ca in comparison with Al. This indicates the precipitation of portlandite and, to a lesser degree, the formation of ettringite around the fibers. Moreover, the absence of Si was still observed on day 90. This means that C-S-H gel could not form in the middle of the yarn.

Similarly, the elemental mapping of the pre-treated specimens (Figure 5-11.b) showed no changes in the concentration of Si, while Ca and particularly Al underwent an increase in their concentration. This indicates the precipitation of Portlandite accompanied with the formation of expanded ettringite crystals. The predominant presence of ettringite which surrounded the fibers implies the great mineralization of the pre-treated fibers which is due to their high capacity in absorbing water as well as the absence of lignin. In fact, lignin acts a barrier by preventing minerals from diffusing into the fibers, which explains the higher concentration of Al observed for pre-treated in comparison with untreated specimens.

The EDS analysis performed on the ZrO_2 -treated specimen on the 90th day revealed the absence of Al inside and in the surroundings of the fibers (Figure 5-11.c). In contrast to the untreated and the pre-treated specimens, the presence of ZrO_2 coating acted as a barrier, preventing ettringite to form and grow within the yarns. Nevertheless, the higher concentration in Ca and the absence of Si infers the precipitation of portlandite in the middle of the yarns. It should be noted that the formation of ettringite within the yarns, as in the case of untreated and pre-treated specimens, is more destructive than a precipitation of portlandite. In other words, the UTS of untreated and pre-treated specimens decreased after 90 days of curing whereas an increase in the UTS was noticed for the ZrO_2 -treated specimens. Thus, it can be concluded that the significant precipitation of ettringite surrounding the untreated and especially pre-treated fibers led to the deterioration of fibers cell walls.

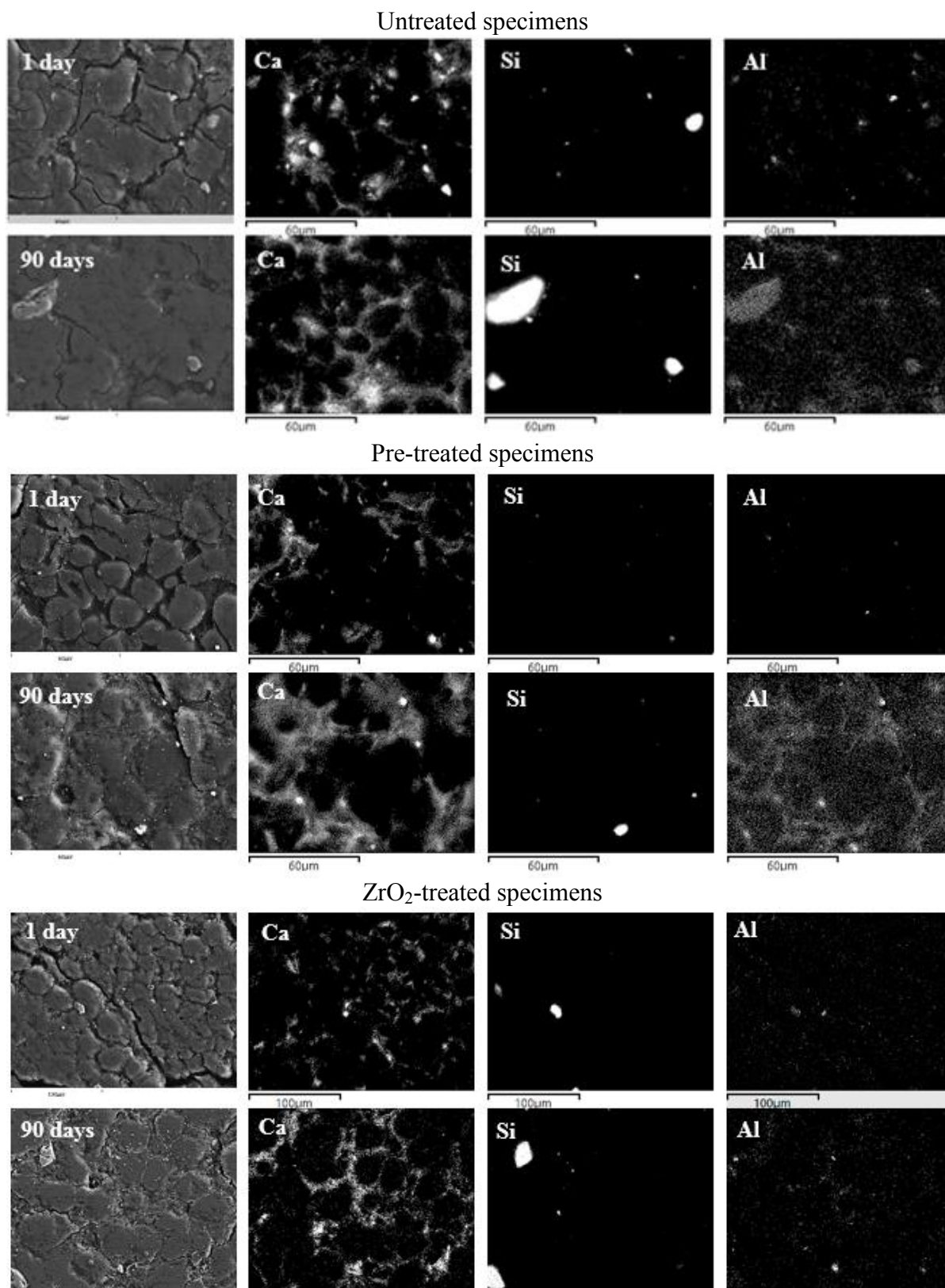


Figure 5-11 SEM micrographs and EDS mappings in the secondary electron mode of the polished cross-section of (a) untreated, (b) pre-treated, and (c) ZrO_2 -treated specimens after 1 and 90 days of curing (magnification x500).

5.6 Conclusions

The aim of this study was to investigate the durability of different conditions of flax fabrics (untreated, pre-treated, and ZrO_2 -treated) and the evolution of the fiber-cement matrix interface throughout 90 days of age. Mechanical testing of specimens was conducted after 1, 3, 7, 14, 21, 28, 60, and 90 days of curing. TGA analyses were performed in order to assess the degree of degradation of the flax fabrics. SEM and EDS analyses were conducted to correlate the ITZ microstructure with the tensile test and the TGA results.

The effect of the cementitious matrix and the flax fibers on each other were evidenced throughout this study. In fact, the cementitious matrix was firstly seen to affect the chemical composition of flax fibers by dissolving their amorphous components. This was especially observed after 1 day of aging. Thereafter, on the 90th day of aging, the significant formation of portlandite and, especially, the expansion of ettringite in the yarns induced the deterioration of the fibers membranes. In turn, the presence of flax fibers in cement paste affected its hydration. This is due to the high content of amorphous polysaccharides whose leaching in the interstitial solution of the cement paste resulted in a deceleration of the curing process at the ITZ.

However, coating the fibers with ZrO_2 moderated the influence of one over the other. In fact, based on the mechanical, physico-chemical and microstructural characterizations performed, it is clear that the ZrO_2 coating affected positively the durability of flax fibers in cement paste and the adhesion of fibers to the cement matrix. The following conclusions are drawn concerning the ZrO_2 -treated specimens:

- The ZrO_2 nanoparticles, constituting the coating of zirconia, acted as nucleation sites and accelerated the cement hydration reaction at the ITZ. This explains the greater interfacial strength achieved by ZrO_2 -treated fibers in comparison with untreated and pre-treated ones.
- The detachment of the ZrO_2 coating from fibers surface which occurred on the 28th day was due to the internal shear stresses induced by the over production of cement hydration products at the ITZ and a relatively weak ZrO_2 coating/fiber interface.

Therefore, the optimization of this interface, using oxidation for instance [160], is expected to increase fibers durability in cementitious matrices.

- Nevertheless, ZrO_2 -treated fabric reinforced cementitious composites exhibited greater mechanical performance than untreated and pre-treated specimens. This was due to the improved durability of the ZrO_2 -treated fabrics in cement matrix and their stronger adhesion to the matrix.

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1 Conclusion générale

Ce projet de recherche s'est concentré sur l'amélioration de la durabilité des fibres de lin en milieu cimentaire dans le but de rendre possible l'élaboration de composites cimentaires biosourcés durables. Cette étude a eu recours à un traitement des fibres de lin au ZrO_2 en utilisant une méthode Sol-Gel combinée à un procédé de trempage-retrait.

Les fibres de lin ont tout d'abord été prétraitées afin d'exposer les fonctions hydroxyles des chaînes cellulosiques à la surface des fibres. Les fibres prétraitées ont ensuite subi un traitement au ZrO_2 . Comme observé au MEB et au MET et démontré par XPS et SAXS, ce traitement a permis le revêtement de la surface des fibres d'un film mince de ZrO_2 et l'imprégnation de leur lumen de nanoparticules de ZrO_2 .

Le caractère hydrophile des fibres de lin non traitées, prétraitées et traitées au ZrO_2 a été analysé par l'étude de la mouillabilité et de l'absorption en eau par capillarité. Le prétraitement a provoqué l'augmentation de la mouillabilité des fibres de lin, ce qui a entraîné l'augmentation du taux d'absorption d'eau. Cependant, il n'a causé aucun changement dans la capacité d'absorption d'eau à saturation. Ceci est dû au fait que le prétraitement a modifié la chimie de surface des fibres sans que cela n'ait affecté leur structure interne (leur porosité). Le traitement au ZrO_2 a permis la création d'un film dense de ZrO_2 à la surface des fibres. Ceci a entraîné l'augmentation de la valeur de l'angle de contact fibre/eau qui était de 76° dans le cas des fibres non traitées pour ainsi atteindre une valeur de 107° . De plus, l'imprégnation du lumen des fibres avec des particules de ZrO_2 a entraîné une diminution de leur capacité d'absorption en eau, passant de 135% à 21% d'eau absorbée.

Cette étude a ainsi démontré qu'un traitement au ZrO_2 réalisé selon une méthode Sol-Gel et un procédé de trempage-retrait permet de diminuer considérablement le caractère hydrophile des fibres de lin. Cette réduction du caractère hydrophile est bénéfique lors de l'utilisation de ces fibres en tant que renfort dans une matrice cimentaire. En effet, une diminution de leur capacité d'absorption en eau se traduit par une atténuation du risque de minéralisation et du phénomène de retrait/gonflement pouvant détériorer l'interface fibre-matrice cimentaire.

L'objectif suivant a été de démontrer l'efficacité de ce traitement au ZrO_2 sur l'amélioration de la durabilité des fibres de lin en milieu cimentaire. Pour ce faire, les différentes conditions de fibres (non traitées, prétraitées, et traitées au ZrO_2) ont été exposées à un milieu cimentaire pendant 90 jours. Cela a également permis d'émettre quelques hypothèses quant aux mécanismes de dégradation des fibres ayant lieu au cours des 90 jours de vieillissement. Ces mécanismes sont les suivants :

- Au cours des 24 premières heures d'enfouissement dans la pâte cimentaire, la solution interstitielle s'est infiltrée dans la fibre et a dissout les composés amorphes (c'est-à-dire la pectine, la lignine et l'hémicellulose). Une hydrolyse des chaînes celluloses non-cristallines de la paroi cellulaire primaire a également eu lieu. Ces phénomènes expliquent (1) le déplacement de la courbe de DTG de la cellulose à des températures plus basses, (2) l'augmentation de l'indice de cristallinité mesuré par DRX, ainsi que (3) la diminution de la résistance maximale à la traction des fibres.
- Entre le 1^{er} jour et le 28^{ème} jour de durcissement, l'infiltration des ions alcalins a atteint la paroi cellulaire secondaire riche en cellulose cristalline. Ceci a conduit à la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires dans les régions cristallines de la cellulose et, par conséquent, a conduit au gonflement et à la désorganisation de l'empilement des chaînes celluloses. Cette désorganisation dans la structure cristalline des fibres, associée à la diffusion des ions minéraux a conduit à la minéralisation des fibres observée au 28^{ème} jour. L'effet de la minéralisation a pu être constaté sur le comportement contrainte-déformation des fibres où une augmentation de la rigidité et une diminution de la région élasto-visco-plastique ont été observées.
- Entre le 28^{ème} jour et le 60^{ème} jour, un plus grand nombre d'ions minéraux s'est adsorbé à la surface des fibres. Cela a entraîné une augmentation de leur concentration et a conduit à une pression osmotique négative. L'eau piégée dans les microfibrilles de cellulose a ainsi migré à la surface des fibres. Ceci a permis la formation de nouvelles liaisons hydrogène entre les microfibrilles de cellulose et explique l'augmentation de l'indice de cristallinité.
- Entre le 60^{ème} et le 90^{ème} jour, l'état avancé de la minéralisation des fibres a généré une pression interne dans les parois cellulaires des fibres ce qui a perturbé les régions

cristallines des chaînes cellulosiques. En conséquence, une diminution significative de l'indice de cristallinité s'est produite.

Contrairement aux fibres de lin non traitées et traitées au ZrO_2 , la minéralisation des fibres prétraitées a commencé plus tôt. En effet, la minéralisation des fibres prétraitées a débuté au cours des 24 premières heures d'enfouissement dans la pâte cimentaire. Cela est dû à leur teneur plus faible en polysaccharides amorphes qui, par conséquent, influencent moins la cinétique d'hydratation du ciment. De plus, le prétraitement des fibres amplifie leur caractère hydrophile, ce qui facilite l'infiltration de la solution interstitielle riche en minéraux et conduit à la minéralisation précoce des fibres prétraitées.

Un traitement des fibres de lin au ZrO_2 a amélioré leur durabilité dans une matrice cimentaire. En effet, après avoir exposé les fibres à un milieu cimentaire pendant 90 jours, les fibres non traitées et prétraitées ne conservent respectivement que 41% et 31% de leur résistance initiale, tandis que les fils traités au ZrO_2 conservent 96% de leur résistance initiale. Ceci s'explique par la présence du revêtement au ZrO_2 sur les fibres de lin et par l'imprégnation de leur lumen et porosités par des particules de ZrO_2 qui empêchent la formation de produits d'hydratation du ciment à l'intérieure de la fibre. Une précipitation de produits d'hydratation du ciment a néanmoins été observée à la surface des fibres traitées au ZrO_2 . Cependant, au vu des résultats obtenus, cette dernière a suscité le renforcement des fibres en comblant les défauts et les microfissures présent à la surface. Ainsi, cette étude a démontré qu'un revêtement de dioxyde de zirconium est une méthode facile, directe et efficace pour améliorer la durabilité des fibres naturelles utilisées en tant que renfort dans des matrices cimentaires.

L'objectif de l'étude suivante était d'évaluer l'effet de ce traitement sur l'évolution de l'interface fibre-matrice cimentaire au cours des 90 premiers jours de durcissement. Cette étude a ainsi été réalisée sur des composites cimentaires renforcés de tissus de lin. La réponse de ces composites soumis à une sollicitation de traction reflète à la fois la durabilité des fibres de lin et l'ampleur de la résistance à l'interface fibre-matrice cimentaire.

Une influence réciproque entre la matrice cimentaire et les fibres de lin a été mise en évidence tout au long de cette étude. En effet, l'alcalinité de la matrice cimentaire a affecté la composition chimique des fibres de lin par la dissolution de ses composés amorphes. Ceci a été particulièrement observé lors des 24 premières heures de vieillissement où le pic de la

DTG de la cellulose a diminué significativement en intensité et s'est déplacé vers des températures plus basses. Par la suite, au 90^{ème} jour de vieillissement, la matrice cimentaire agit différemment sur les fibres. En effet, les performances mécaniques des échantillons non traités et prétraités ont diminué après 90 jours de vieillissement. Comme en témoignent les observations microscopiques, ceci est dû à la précipitation importante de portlandite et plus particulièrement à l'expansion de cristaux d'ettringite qui conduit à la détérioration des membranes des fibres.

À leur tour, les fibres de lin ont également affecté l'hydratation du ciment, en particulier les fibres non traitées. En effet, l'augmentation de la résistance interfaciale a commencé plus tard pour les échantillons non traités par rapport aux échantillons prétraités. Cela est dû à la teneur élevée en polysaccharides amorphes dont la lixiviation dans la solution interstitielle de la pâte cimentaire a entraîné une décélération du processus de durcissement de la matrice à l'ITZ.

Cependant, le traitement des fibres au ZrO_2 a modéré cette influence réciproque existant entre la matrice cimentaire et les fibres de lin. En effet, selon les analyses mécanique, physico-chimique et microstructurale réalisées, il est clair que le revêtement au ZrO_2 influence positivement la durabilité des fibres de lin dans une matrice cimentaire ainsi que leur adhésion à la matrice cimentaire. Les conclusions suivantes ont été tirées concernant les échantillons traités au ZrO_2 :

- Les nanoparticules de ZrO_2 , constituant le revêtement de zircone, ont joué le rôle de sites de nucléation et ont accéléré la réaction d'hydratation du ciment à l'ITZ. Ceci explique la plus grande résistance interfaciale obtenue par les fibres traitées au ZrO_2 par rapport aux fibres non traitées et prétraitées.
- Au 28^{ème} jour de durcissement, un détachement du revêtement au ZrO_2 de la surface des fibres est observé. Cela est dû aux contraintes de cisaillement internes induites par l'accumulation de produits d'hydratation du ciment à l'ITZ ainsi qu'à l'existence d'une interface relativement faible entre le revêtement de ZrO_2 et la fibre de lin.
- Néanmoins, les composites cimentaires renforcés de tissus traités au ZrO_2 présentent des performances mécaniques supérieures à celles des échantillons non traités et prétraités. Cela est dû à l'amélioration de la durabilité des fibres de lin traitées au ZrO_2 en milieu cimentaire et à leur meilleure adhérence à la matrice.

Pour conclure, le traitement des fibres de lin au ZrO_2 permet à la fois d'améliorer la résistance des fibres en milieu alcalin, de diminuer le risque de minéralisation des fibres ainsi que d'améliorer l'interface fibre-matrice cimentaire. Ces résultats permettront donc d'optimiser la performance et la durabilité des composites cimentaires renforcés de fibres naturelles.

6.2 Perspectives

6.2.1 Améliorer l'interface entre la surface de la fibre de lin et le revêtement de dioxyde de zirconium

Comme démontré dans un projet de thèse antérieure, une amélioration de l'interface entre un revêtement en céramique et la surface des fibres peut être apportée par une oxydation préalable des fibres [160]. Une molécule de cellulose contient des fonctions alcools primaires et alcools secondaires. L'oxydation par le TEMPO permet d'oxyder de façon sélective les fonctions alcools primaires de la cellulose pour les transformer en fonctions acides carboxyliques. Cette production de groupements carboxyliques permet d'augmenter la réactivité de la surface de la fibre, ce qui renforcera par la suite l'interface fibre- ZrO_2 . Cela permettra d'assurer une plus grande protection des fibres contre le milieu cimentaire et d'optimiser la performance dans le temps des composites cimentaires en résultant.

6.2.2 Réaliser une étude plus prolongée de la durabilité des composites cimentaires renforcés de fibres de lin revêtues de dioxyde de zirconium

Une étude prolongée allant au-delà de 90 jours de vieillissement peut être effectuée dans le but d'évaluer la résistance des fibres face à la biodégradation. En effet, au-delà de 90 jours le pH à la surface des composites cimentaires décroît suffisamment et atteint une valeur assez faible où la croissance microbienne est possible [153].

6.2.3 Réaliser une superposition de revêtements de natures différentes

Dans le but d'améliorer l'interface fibre-matrice cimentaire, un revêtement de SiO_2 peut être effectué au-dessus du revêtement de ZrO_2 . Ce revêtement en SiO_2 peut être réalisé selon une méthode sol-gel et trempage-retrait semblable à celle du revêtement en ZrO_2 . La présence de cette couche homogène supplémentaire constituée de nanoparticules de SiO_2 pourrait provoquer la précipitation de gel C-S-H à la surface des fibres ce qui améliorerait la résistance interfaciale et ainsi les propriétés mécaniques du composite.

RÉFÉRENCES

1. Tonoli, G.H.D., et al., *Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites*. Industrial Crops and Products, 2010. **31**(2): p. 225-232.
2. Association béton, Q., *Guide de bonnes pratiques pour l'utilisation des fibres dans le béton / réalisé par l'Association béton Québec en collaboration avec les manufacturiers de fibres métalliques et de fibres synthétiques*. 2005, [Montréal]: Association Béton Québec. 36.
3. Pacheco-Torgal, F. and S. Jalali, *Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review*. Construction and Building Materials, 2011. **25**(2): p. 575-581.
4. FAO. *Food and Agriculture Organization of the United Nations Database*. Available from : <http://faostat.fao.org> (Accessed on 25/10/2016).
5. Okubo, K., T. Fujii, and E.T. Thostenson, *Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(4): p. 469-475.
6. Mohanty, A.K., M. Misra, and L.T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. 2005: CRC press.
7. Ardanuy, M., J. Claramunt, and R.D. Toledo Filho, *Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: a review of recent research*. Construction and building materials, 2015. **79**: p. 115-128.
8. Satyanarayana, K.G., G.G. Arizaga, and F. Wypych, *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(9): p. 982-1021.
9. Bilba, K., M.A. Arsene, and A. Ouensanga, *Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite*. Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(1): p. 91-96.
10. Singh, N., V. Singh, and S. Rai, *Hydration of bagasse ash-blended portland cement*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(9): p. 1485-1488.
11. Sedan, D., et al., *Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: influence of the fibre/matrix interaction*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(1): p. 183-192.
12. Sudin, R. and N. Swamy, *Bamboo and wood fibre cement composites for sustainable infrastructure regeneration*. Journal of materials science, 2006. **41**(21): p. 6917-6924.
13. Ghavami, K., *Bamboo as reinforcement in structural concrete elements*. Cement and concrete composites, 2005. **27**(6): p. 637-649.
14. Tonoli, G.H.D., et al., *Performance and durability of cement based composites reinforced with refined sisal pulp*. Materials and Manufacturing Processes, 2007. **22**(2): p. 149-156.
15. Tolêdo Filho, R.D., et al., *Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites*. Cement and Concrete Composites, 2000. **22**(2): p. 127-143.
16. John, V., et al., *Durability of slag mortar reinforced with coconut fibre*. Cement and Concrete Composites, 2005. **27**(5): p. 565-574.

17. Agopyan, V. and V.M. John, *Durability evaluation of vegetable fibre reinforced materials: Sisal and coir vegetable fibres as well as those obtained from disintegrated newsprint found to be the most suitable fibres for building purposes*. Building research and information, 1992. **20**(4): p. 233-235.
18. Mohr, B., J. Biernacki, and K. Kurtis, *Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(11): p. 1531-1543.
19. Toledo Filho, R.D., et al., *Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(6): p. 2409-2420.
20. Lima, P.R., et al., *Effect of Surface Biopolymeric Treatment on Sisal Fiber Properties and Fiber-Cement Bond*. Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF), 2017. **12**(2).
21. Bledzki, A. and J. Gassan, *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Progress in polymer science, 1999. **24**(2): p. 221-274.
22. Li, Z., L. Wang, and X. Wang, *Flexural characteristics of coir fiber reinforced cementitious composites*. Fibers and Polymers, 2006. **7**(3): p. 286-294.
23. De Vetter, L., M. Stevens, and J. Van Acker, *Fungal decay resistance and durability of organosilicon-treated wood*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009. **63**(2): p. 130-134.
24. Tserki, V., et al., *A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres*. Composites Part A: applied science and manufacturing, 2005. **36**(8): p. 1110-1118.
25. Bledzki, A., et al., *The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites*. Express Polymer Letters, 2008. **2**(6): p. 413-422.
26. Dankovich, T.A. and Y.-L. Hsieh, *Surface modification of cellulose with plant triglycerides for hydrophobicity*. Cellulose, 2007. **14**(5): p. 469-480.
27. Lesar, B., et al., *Wax treatment of wood slows photodegradation*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(7): p. 1271-1278.
28. Lesar, B. and M. Humar, *Use of wax emulsions for improvement of wood durability and sorption properties*. European Journal of Wood and Wood Products, 2011. **69**(2): p. 231-238.
29. Donath, S., H. Militz, and C. Mai, *Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes*. Holzforschung, 2006. **60**(1): p. 40-46.
30. Plueddemann, E.P., *Nature of Adhesion Through Silane Coupling Agents*, in *Silane Coupling Agents*. 1991, Springer. p. 115-152.
31. Xie, Y., et al., *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(7): p. 806-819.
32. Brochier Salon, M.-C., et al., *Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **289**(1): p. 249-261.
33. Foruzanmehr, M., et al., *Physical and mechanical properties of PLA composites reinforced by TiO₂ grafted flax fibers*. Materials & Design, 2016. **106**: p. 295-304.
34. Moafi, H.F., A.F. Shojaie, and M.A. Zanjanchi, *Titania and titania nanocomposites on cellulosic fibers: Synthesis, characterization and comparative study of photocatalytic activity*. Chemical engineering journal, 2011. **166**(1): p. 413-419.

35. Uddin, M., et al., *Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **189**(2): p. 286-294.
36. Postnova, I., et al., *Titania synthesized through regulated mineralization of cellulose and its photocatalytic activity*. RSC Advances, 2015. **5**(12): p. 8544-8551.
37. Kiwi, J. and C. Pulgarin, *Innovative self-cleaning and bactericide textiles*. Catalysis Today, 2010. **151**(1-2): p. 2-7.
38. Galkina, O.L., et al., *The sol-gel synthesis of cotton/TiO₂ composites and their antibacterial properties*. Surface and Coatings Technology, 2014. **253**: p. 171-179.
39. Li, S., Y. Wei, and J. Huang, *Facile fabrication of superhydrophobic cellulose materials by a nanocoating approach*. Chemistry Letters, 2010. **39**(1): p. 20-21.
40. Huang, L., et al., *Fabrication and characterization of superhydrophobic high opacity paper with titanium dioxide nanoparticles*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(8): p. 2600-2605.
41. Xue, C.-H., et al., *Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization*. Science and Technology of Advanced Materials, 2016.
42. Abidi, N., et al., *Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol-gel process*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(1): p. 111-117.
43. Harper, C.A., *Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds*, ed. McGraw-Hill. 2001, New York.
44. Dhere, S.L., *Silica-zirconia alkali-resistant coatings by sol-gel route*. Curr. Sci, 2015. **108**: p. 1647-1652.
45. Kamiya, K., S. Sakka, and Y. Tatemichi, *Preparation of glass fibres of the ZrO₂-SiO₂ and Na₂O-ZrO₂-SiO₂ systems from metal alkoxides and their resistance to alkaline solution*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(7): p. 1765-1771.
46. Izumi, K., et al., *Zirconia coating on stainless steel sheets from organozirconium compounds*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(8): p. 1465-1468.
47. Atik, M., et al., *Protection of 316L stainless steel by zirconia sol-gel coatings in 15% H₂SO₄ solutions*. Journal of materials science letters, 1995. **14**(3): p. 178-181.
48. Nazari, A. and S. Riahi, *The effects of ZrO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength self compacting concrete*. Materials Research, 2010. **13**(4): p. 551-556.
49. Li, Q., A.D. Deacon, and N.J. Coleman, *The impact of zirconium oxide nanoparticles on the hydration chemistry and biocompatibility of white Portland cement*. Dental materials journal, 2013. **32**(5): p. 808-815.
50. Foruzanmehr, M., et al., *The effect of grafting a nano-TiO₂ thin film on physical and mechanical properties of cellulosic natural fibers*. Materials & Design, 2015. **85**: p. 671-678.
51. Jouili, M., *Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel*, 2011, Université Paris Sud-Paris XI.
52. Litherland, K.L., D.R. Oakley, and B.A. Proctor, *The use of accelerated ageing procedures to predict the long term strength of GRC composites*. Cement and Concrete Research, 1981. **11**(3): p. 455-466.
53. Wei, J. and C. Meyer, *Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites*. Cement and Concrete Research, 2015. **73**: p. 1-16.

54. John, M.J. and S. Thomas, *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate Polymers, 2008. **71**(3): p. 343-364.
55. Azwa, Z.N., et al., *A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres*. Materials & Design, 2013. **47**: p. 424-442.
56. Douglas D Stokke, Q.W., *Introduction to Wood and Natural Fiber Composites*. Wiley series in renewable resources, ed. C.V. Stevens. 2013: Wiley. 314.
57. Moon, R.J., et al., *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(7): p. 3941-3994.
58. Li, Q. and S. Renneckar, *Supramolecular Structure Characterization of Molecularly Thin Cellulose I Nanoparticles*. Biomacromolecules, 2011. **12**(3): p. 650-659.
59. Laine, C., *Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp*. 2005: Helsinki University of Technology.
60. Albersheim, P., et al., *Plant cell walls*. 2010: Garland Science.
61. Boerjan, W., J. Ralph, and M. Baucher, *Lignin biosynthesis*. Annual review of plant biology, 2003. **54**(1): p. 519-546.
62. Ralph, J., et al., *Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids*. Phytochemistry Reviews, 2004. **3**(1-2): p. 29-60.
63. Mwaikambo, L., *Review of the history, properties and application of plant fibres*. African Journal of Science and Technology, 2006. **7**(2).
64. Mwaikambo, L.Y. and M.P. Ansell, *Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. hemp fibres*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(8): p. 2483-2496.
65. Cantero, G., et al., *Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(9): p. 1247-1254.
66. Baley, C., *Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002. **33**(7): p. 939-948.
67. Kersavage, P.C., *Moisture content effect on tensile properties of individual Douglas-fir latewood tracheids*. Wood and Fiber, 1973. **5**(2): p. 105-117.
68. Gjorv, O.E., *Steel corrosion in concrete structures exposed to Norwegian marine environment*. Concrete International, 1994. **16**(4): p. 35-39.
69. Razak, H.A. and T. Ferdiansyah, *Toughness characteristics of Arenga pinnata fibre concrete*. Journal of Natural Fibers, 2005. **2**(2): p. 89-103.
70. Reis, J., *Fracture and flexural characterization of natural fiber-reinforced polymer concrete*. Construction and building materials, 2006. **20**(9): p. 673-678.
71. Al-Oraimi, S. and A. Seibi, *Mechanical characterisation and impact behaviour of concrete reinforced with natural fibres*. Composite Structures, 1995. **32**(1-4): p. 165-171.
72. Ramakrishna, G. and T. Sundararajan, *Impact strength of a few natural fibre reinforced cement mortar slabs: a comparative study*. Cement and concrete composites, 2005. **27**(5): p. 547-553.
73. Savastano, H., et al., *Fracture and fatigue of natural fiber-reinforced cementitious composites*. Cement and Concrete Composites, 2009. **31**(4): p. 232-243.
74. Mohr, B.J., *Durability of pulp fiber-cement composites*, 2005, Georgia Institute of Technology.

75. Soroushian, P. and S. Ravanbakhsh, *Control of plastic shrinkage cracking with specialty cellulose fibers*. Materials Journal, 1998. **95**(4): p. 429-435.
76. Toledo Filho, R.D., et al., *Free, restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres*. Cement and Concrete Composites, 2005. **27**(5): p. 537-546.
77. Savastano, H., P.G. Warden, and R. Coutts, *Mechanically pulped sisal as reinforcement in cementitious matrices*. Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(3): p. 311-319.
78. Morton, J.H., T. Cooke, and S.A.S. Akers, *Performance of slash pine fibers in fiber cement products*. Construction and Building Materials, 2010. **24**(2): p. 165-170.
79. Neithalath, N., J. Weiss, and J. Olek, *Acoustic performance and damping behavior of cellulose–cement composites*. Cement and Concrete Composites, 2004. **26**(4): p. 359-370.
80. Bentchikou, M., et al., *Effect of recycled cellulose fibres on the properties of lightweight cement composite matrix*. Construction and Building Materials, 2012. **34**: p. 451-456.
81. Savastano, H. and V. Agopyan, *Transition zone studies of vegetable fibre-cement paste composites*. Cement and concrete composites, 1999. **21**(1): p. 49-57.
82. Mansur, M. and M. Aziz, *A study of jute fibre reinforced cement composites*. International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 1982. **4**(2): p. 75-82.
83. Savastano Jr, H., P.G. Warden, and R.S.P. Coutts, *Microstructure and mechanical properties of waste fibre–cement composites*. Cement and Concrete Composites, 2005. **27**(5): p. 583-592.
84. Ardanuy, M., et al., *Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers*. Cellulose, 2011. **18**(2): p. 281-289.
85. Mohr, B.J., H. Nanko, and K.E. Kurtis, *Durability of kraft pulp fiber–cement composites to wet/dry cycling*. Cement and Concrete Composites, 2005. **27**(4): p. 435-448.
86. Jo, B.-W. and S. Chakraborty, *A mild alkali treated jute fibre controlling the hydration behaviour of greener cement paste*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 7837.
87. Savastano, H., P.G. Warden, and R.S.P. Coutts, *Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites*. Cement and Concrete Composites, 2000. **22**(5): p. 379-384.
88. Ochoa-Villarreal, M., et al., *Plant cell wall polymers: function, structure and biological activity of their derivatives*, in Polymerization. 2012, InTech.
89. Agopyan, V., et al., *Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview*. Cement and Concrete Composites, 2005. **27**(5): p. 527-536.
90. De Gutiérrez, R., L. Diaz, and S. Delvasto, *Effect of pozzolans on the performance of fiber-reinforced mortars*. Cement and Concrete Composites, 2005. **27**(5): p. 593-598.
91. Savastano Jr, H., P.G. Warden, and R.S. Coutts, *Potential of alternative fibre cements as building materials for developing areas*. Cement and Concrete composites, 2003. **25**(6): p. 585-592.
92. Tonoli, G., et al., *Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre*. Construction and Building Materials, 2010. **24**(2): p. 193-201.

93. Azad, A., *Use Of Plasticized Sulphur In Sisal-Fibre Concrete*. Use Of Plasticized Sulphur In Sisal-Fibre Concrete.
94. Canovas, M.F., N.H. Selva, and G.M. Kawiche, *New economical solutions for improvement of durability of Portland cement mortars reinforced with sisal fibres*. Materials and Structures, 1992. **25**(7): p. 417-422.
95. Mohr, B., N. El-Ashkar, and K. Kurtis. *Fiber-cement composites for housing construction: State-of-the-art review*. in *Proceedings of the NSF Housing Research Agenda Workshop*. 2004.
96. Belgacem, M.N. and A. Gandini, *The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials*. Composite Interfaces, 2005. **12**(1-2): p. 41-75.
97. Bilba, K. and M.A. Arsene, *Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(9): p. 1488-1495.
98. Tonoli, G.H.D., et al., *Cellulose modified fibres in cement based composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(12): p. 2046-2053.
99. Paluvai, N.R., S. Mohanty, and S.K. Nayak, *Studies on thermal degradation and flame retardant behavior of the sisal fiber reinforced unsaturated polyester toughened epoxy nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(24): p. n/a-n/a.
100. Claramunt, J., M. Ardanuy, and J.A. García-Hortal, *Effect of drying and rewetting cycles on the structure and physicochemical characteristics of softwood fibres for reinforcement of cementitious composites*. Carbohydrate Polymers, 2010. **79**(1): p. 200-205.
101. Ballesteros, J.E.M., et al., *Evaluation of cellulosic pulps treated by hornification as reinforcement of cementitious composites*. Construction and Building Materials, 2015. **100**: p. 83-90.
102. Claramunt, J., et al., *The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites*. Cement and Concrete Composites, 2011. **33**(5): p. 586-595.
103. Spinu, M., *Evaluation of physical and physico-chemical parameters influencing cellulose accessibility*, 2010, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
104. Tonoli, G., et al., *Impact of bleaching pine fibre on the fibre/cement interface*. Journal of Materials Science, 2012. **47**(9): p. 4167-4177.
105. Pierre, A. and M. Fabien, *Procédé sol-gel de polymérisation*. Techniques de l'ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique, 2005. **base documentaire : TIB139DUO**(ref. article : am3048).
106. Daoud, W.A., J.H. Xin, and Y.-H. Zhang, *Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities*. Surface Science, 2005. **599**(1-3): p. 69-75.
107. Uddin, M.J., et al., *Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **189**(2-3): p. 286-294.
108. Uddin, M.J., et al., *Cotton textile fibres coated by Au/TiO₂ films: Synthesis, characterization and self cleaning properties*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **199**(1): p. 64-72.
109. Goutailler, G., et al., *Low temperature and aqueous sol-gel deposit of photocatalytic active nanoparticulate TiO₂*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(2): p. 342-346.

110. Moafi, H.F., A.F. Shojaie, and M.A. Zanjanchi, *The comparison of photocatalytic activity of synthesized TiO₂ and ZrO₂ nanosize onto wool fibers*. Applied Surface Science, 2010. **256**(13): p. 4310-4316.
111. Yuranova, T., et al., *Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **244**(1–2): p. 160-167.
112. Li, Q., S.-L. Chen, and W.-C. Jiang, *Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**(1): p. 412-416.
113. Manicone, P.F., P.R. Iommetti, and L. Raffaelli, *An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications*. Journal of dentistry, 2007. **35**(11): p. 819-826.
114. Foulk, J., et al., *Production of flax fibers for biocomposites*, in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. 2011, Springer. p. 61-95.
115. Joshi, S.V., et al., *Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?* Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2004. **35**(3): p. 371-376.
116. Savastano Jr, H. and P.G. Warden, *Special theme issue: Natural fibre reinforced cement composites*. Cement and Concrete Composites, 2005. **27**(5): p. 517.
117. Mohanty, A., M. Misra, and L. Drzal, *Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview*. Composite Interfaces, 2001. **8**(5): p. 313-343.
118. Li, X., L. Tabil, and S. Panigrahi, *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review*. Journal of Polymers and the Environment, 2007. **15**(1): p. 25-33.
119. Céline, A., et al., *The hygroscopic behavior of plant fibers: A review*. Frontiers in chemistry, 2013. **1**.
120. Oksman, K., M. Skrifvars, and J.-F. Selin, *Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites*. Composites science and technology, 2003. **63**(9): p. 1317-1324.
121. Rangaraj, S.V. and L.V. Smith, *Effects of moisture on the durability of a wood/thermoplastic composite*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2000. **13**(2): p. 140-161.
122. Dhakal, H., Z. Zhang, and M. Richardson, *Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites*. Composites science and technology, 2007. **67**(7): p. 1674-1683.
123. Hemmati, F. and H. Garmabi, *A study on fire retardancy and durability performance of bagasse fiber/polypropylene composite for outdoor applications*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2013. **26**(8): p. 1041-1056.
124. Lomeli-Ramírez, M.G., et al., *Evaluation of accelerated decay of wood plastic composites by Xylophagus fungi*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009. **63**(8): p. 1030-1035.
125. Le Duigou, A., P. Davies, and C. Baley, *Seawater ageing of flax/poly (lactic acid) biocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(7): p. 1151-1162.
126. Harnett, P. and P. Mehta, *A survey and comparison of laboratory test methods for measuring wicking*. Textile Research Journal, 1984. **54**(7): p. 471-478.
127. Patnaik, A., et al., *Wetting and wicking in fibrous materials*. Textile Progress, 2006. **38**(1): p. 1-105.

128. Feist, W.C., R.M. Rowell, and W.D. Ellis, *Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen*. Wood and Fiber Science, 2007. **23**(1): p. 128-136.
129. Voulgaridis, E. and W. Banks, *Laboratory evaluation of the performance of water repellents applied to long wood specimens*. Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 1983. **37**(5): p. 261-266.
130. Borgin, K., *The protection of wood against dimensional instability*. Forestry in South Africa, 1968. **9**: p. 81-94.
131. Banks, W., *Water uptake by scots pine sapwood, and its restriction by the use of water repellents*. Wood Science and Technology, 1973. **7**(4): p. 271-284.
132. Donath, S., H. Militz, and C. Mai, *Wood modification with alkoxysilanes*. Wood Science and Technology, 2004. **38**(7): p. 555-566.
133. Alongi, J., M. Ciobanu, and G. Malucelli, *Sol-gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimisation of the process and evaluation of the durability*. Cellulose, 2011. **18**(1): p. 167-177.
134. Alongi, J., M. Ciobanu, and G. Malucelli, *Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol-gel processes*. Carbohydrate Polymers, 2012. **87**(3): p. 2093-2099.
135. Das, I. and G. De, *Zirconia based superhydrophobic coatings on cotton fabrics exhibiting excellent durability for versatile use*. Scientific reports, 2015. **5**.
136. Hodgson, K.T. and J.C. Berg, *Dynamic wettability properties of single wood pulp fibers and their relationship to absorbency*. Wood and fiber Science, 2007. **20**(1): p. 3-17.
137. Buschle-Diller, G., M.K. Inglesby, and Y. Wu, *Physicochemical properties of chemically and enzymatically modified cellulosic surfaces*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **260**(1): p. 63-70.
138. Tran, L.Q.N., et al., *Wetting analysis and surface characterisation of coir fibres used as reinforcement for composites*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **377**(1): p. 251-260.
139. Panthapulakkal, S. and M. Sain, *Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: fiber characterization and analysis of composite properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(6): p. 1445-1454.
140. Brenier, R., J. Mugnier, and E. Mirica, *XPS study of amorphous zirconium oxide films prepared by sol-gel*. Applied surface science, 1999. **143**(1): p. 85-91.
141. Morant, C., et al., *An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium*. Surface Science, 1989. **218**(2): p. 331-345.
142. Wang, Y., et al., *XPS studies of the stability and reactivity of thin films of oxidized zirconium*. Applied surface science, 1993. **72**(3): p. 237-244.
143. Céline, A., et al., *Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(1): p. 297-306.
144. Symington, M.C., et al., *Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications*. Journal of Composite Materials, 2009.
145. Pejic, B.M., et al., *The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers*. Bioresource technology, 2008. **99**(15): p. 7152-7159.
146. Dittenber, D.B. and H.V.S. GangaRao, *Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(8): p. 1419-1429.

147. Mansur, M. and M. Aziz, *Study of bamboo-mesh reinforced cement composites*. International Journal of Cement composites and lightweight concrete, 1983. **5**(3): p. 165-171.
148. Lipatov, Y.V., et al., *Effect of ZrO₂ on the alkali resistance and mechanical properties of basalt fibers*. Inorganic materials, 2012. **48**(7): p. 751-756.
149. Lipatov, Y.V., et al., *High alkali-resistant basalt fiber for reinforcing concrete*. Materials & Design, 2015. **73**: p. 60-66.
150. Boulos, L., et al., *Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method*. Surface and Coatings Technology, 2017. **313**: p. 407-416.
151. Toledo Filho, R.D., et al., *Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability*. Cement and concrete composites, 2003. **25**(2): p. 185-196.
152. Gram, H.-E., *Durability of natural fibres in concrete*. SAREC Report (Sweden), 1984.
153. Marceau, S. and G. Delannoy, *Durability of Bio-based Concretes*, in *Bio-aggregates Based Building Materials : State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 236-BBM*, S. Amziane and F. Collet, Editors. 2017, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 167-187.
154. Segal, L., et al., *An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer*. Textile Research Journal, 1959. **29**(10): p. 786-794.
155. Sorieul, M., et al., *Plant Fibre: Molecular Structure and Biomechanical Properties, of a Complex Living Material, Influencing Its Deconstruction towards a Biobased Composite*. Materials, 2016. **9**(8): p. 618.
156. Hakamy, A., F. Shaikh, and I.M. Low, *Thermal and mechanical properties of hemp fabric-reinforced nanoclay-cement nanocomposites*. Journal of materials science, 2014. **49**(4): p. 1684-1694.
157. Morgado, D.L. and E. Frollini, *Thermal decomposition of mercerized linter cellulose and its acetates obtained from a homogeneous reaction*. Polímeros, 2011. **21**(2): p. 111-117.
158. Kouris, M., H. Ruck, and S. Mason, *The effect of water removal on the crystallinity of cellulose*. Canadian Journal of Chemistry, 1958. **36**(6): p. 931-948.
159. Charlet, K., et al., *Tensile deformation of a flax fiber*. Procedia Engineering, 2009. **1**(1): p. 233-236.
160. Foruzanmehr, M., et al., *The Effect of cellulose oxidation on interfacial bonding of nano-TiO₂ coating to flax fibers*. Cellulose, 2017. **24**(3): p. 1529-1542.
161. Steffens, F., H. Steffens, and F.R. Oliveira, *Applications Of Natural Fibers On Architecture*. Procedia Engineering, 2017. **200**: p. 317-324.
162. Tonoli, G., et al., *Effects of natural weathering on microstructure and mineral composition of cementitious roofing tiles reinforced with fique fibre*. Cement and Concrete Composites, 2011. **33**(2): p. 225-232.
163. Bentur, A. and S. Akers, *The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced cement composites cured in a normal environment*. International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 1989. **11**(2): p. 99-109.
164. Bergström, S.G. and H.-E. Gram, *Durability of alkali-sensitive fibres in concrete*. International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 1984. **6**(2): p. 75-80.

165. Bledzki, A.K. and J. Gassan, *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Progress in Polymer Science, 1999. **24**(2): p. 221-274.
166. Mohr, B., J. Biernacki, and K. Kurtis, *Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber–cement composites*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(7): p. 1240-1251.
167. Mohr, B., H. Nanko, and K. Kurtis, *Durability of thermomechanical pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(8): p. 1646-1649.
168. Fidelis, M.E.A., et al., *The effect of accelerated aging on the interface of jute textile reinforced concrete*. Cement and Concrete Composites, 2016. **74**: p. 7-15.
169. Claramunt, J., et al., *Natural fiber nonwoven reinforced cement composites as sustainable materials for building envelopes*. Construction and Building Materials, 2016. **115**: p. 230-239.
170. de Andrade Silva, F., et al., *Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites*. Construction and building materials, 2010. **24**(5): p. 777-785.
171. Olivito, R., O. Cevallos, and A. Carrozzini, *Development of durable cementitious composites using sisal and flax fabrics for reinforcement of masonry structures*. Materials & Design, 2014. **57**: p. 258-268.
172. Cevallos, O. and R. Olivito, *Effects of fabric parameters on the tensile behaviour of sustainable cementitious composites*. Composites Part B: Engineering, 2015. **69**: p. 256-266.